

elementos de

mecánica estadística

giorgio zgrablich



35 Aniversario
1974-2009

Elementos de mecánica estadística

Elementos de mecánica estadística

Giorgio Zgrablich

Revisión de
Isaac Kornhauser Straus





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

RECTOR GENERAL

José Lema Labadie

SECRETARIO GENERAL

Luis Javier Melgoza Valdivia

COORDINADOR GENERAL DE DIFUSIÓN

Daniel Toledo Beltrán

DIRECTOR DE PUBLICACIONES Y PROMOCIÓN EDITORIAL

Álvaro Ruíz Abreu

SUBDIRECTORA DE PUBLICACIONES Y PROMOCIÓN EDITORIAL

Laura González Durán

Diseño de colección: Leonel Sagahón

Diseño de portada: Francisco López López

Formación: Rosa Trujano

Primera edición, 2009

© Giorgio Zgrablich

D. R. © 2009, Universidad Autónoma Metropolitana

Prolongación Canal de Miramontes 3855,

Ex Hacienda San Juan de Dios, delegación Tlalpan

14387 México, D. F.

Esta publicación no puede ser reproducida, ni en todo ni en parte, ni registrada en o transmitida, por un sistema de recuperación de información, en ninguna forma ni por ningún medio, sea mecánico, fotoquímico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o cualquier otro, sin el permiso previo, por escrito, de los editores.

ISBN de la obra: 978-607-477-058-2

Impreso en México/ *Printed in Mexico*

Índice

Prólogo	11
I. Principios fundamentales	15
1. Objetivo de la mecánica estadística	15
2. Postulado fundamental	16
3. Conjunto microcanónico y ergodicidad	17
4. Conexión con la termodinámica. Definición microscópica de <i>entropía</i>	20
5. Aplicaciones del formalismo microcanónico	23
Modelo de Einstein de un sólido cristalino	23
Sistema de dos estados	27
Modelo polimérico de una banda elástica	29
Conclusiones	33
Bibliografía recomendada	33
Problemas	34
II. El conjunto canónico	39
1. Distribución de probabilidad	39
2. Ejemplo ilustrativo. Paramagnetismo	42
3. Condición de equilibrio en el conjunto canónico	44
4. Factorizabilidad de ζ	46
Sistema de dos estados	47
Modelo de Einstein de un sólido cristalino	48
5. Modelo de Debye	49
6. Radiación electromagnética	55
7. Gas ideal monoatómico en el límite clásico	58

8.	Teorema de equipartición de la energía	61
9.	Gas ideal poliatómico	62
	Modos vibracionales	63
	Modos rotacionales	64
	Modos electrónicos y nucleares	66
	Conclusiones	66
	Bibliografía recomendada	67
	Problemas	68
III.	Conjuntos canónicos generalizados	75
1.	Potenciales termodinámicos	75
	Ejemplo 1. Barra metálica sometida a la acción de un peso	75
	Ejemplo 2. Compresión de un gas a temperatura constante	78
	Expresiones diferenciales	79
2.	Conjunto macrocanónico	81
3.	Condición de equilibrio en el conjunto macrocanónico	83
4.	Aplicación del formalismo macrocanónico. Adsorción	84
	Adsorción en monocapa: ecuación de Langmuir	85
	Adsorción en multicapas: ecuación de BET	86
5.	Conjunto de Gibbs	88
6.	Condición de equilibrio en el conjunto de Gibbs	91
7.	Aplicación del formalismo de Gibbs. Sistema unidimensional no ideal	92
	Alta temperatura	94
	Baja temperatura	94
	Conclusiones	97
	Bibliografía recomendada	97
	Problemas	98
IV.	Equilibrio entre fases y especies químicas	103
1.	Equilibrio entre fases	103
	Ecuación de Clausius-Clapeyron	105

Cálculo de la presión de vapor	107
2. Ejemplos de aplicación	108
Adsorción	108
Formación de gotas de agua	109
3. Equilibrio entre especies químicas	112
El caso de una mezcla ideal	113
Ley de Vant't Hoff	115
Interpretación cinética de la constante de equilibrio K	116
4. Ejemplo de cálculo de constantes de reacción	117
Disociación de moléculas	117
Ionización de H	121
Conclusiones	122
Bibliografía recomendada	123
Problemas	124
V. Sistema de partículas cuánticas	127
1. Fermiones y bosones	127
2. Estadísticas cuánticas de Fermi-Dirac y Bose-Einstein	129
Fermiones	130
Bosones	132
3. El límite clásico	135
4. Electrones en un metal	137
5. Fotones	141
6. Condensación de Bose-Einstein	143
7. Observación experimental de un condensado de Bose-Einstein	150
Distribución de velocidades de un condensado de Bose-Einstein	152
Conclusiones	152
Bibliografía recomendada	153
Problemas	154
VI. Sistemas fuera del equilibrio	157
1. El problema del caminante al azar	158

2.	Ecuación maestra	161
	Irreversibilidad	163
	Hermiticidad	163
	Principio de balance detallado	163
	Linealidad	164
3.	Resonancia magnética	164
	Equilibrio	167
	Campo magnético constante, $\omega = 0$	167
	Acoplamiento débil con la red	168
	Acoplamiento fuerte con la red y campo de radiofrecuencias	168
4.	Procesos de reacción-difusión	169
	Aproximación de campo medio	173
	Influencia de las fluctuaciones	175
	Un modelo ecológico	178
5.	La hipótesis de regresión de Onsager	181
	Valor medio de $A(t)$ fuera del equilibrio	182
	Fluctuaciones espontáneas en el equilibrio	183
	Formulación de la hipótesis de regresión	185
6.	Aplicaciones	186
	Cinética de reacciones químicas	186
	Difusión	189
7.	Teorema de disipación-fluctuación	194
8.	Teoría lineal de respuesta	197
9.	Aplicaciones	199
	Absorción de una perturbación monocromática	200
	Fricción y ecuación de Langevin	202
	Conclusiones	205
	Bibliografía recomendada	206
	Problemas	207
	 Bibliografía general	 211

PRÓLOGO

La primer pregunta que alguien puede formularse ante la aparición de un nuevo libro sobre mecánica estadística es justamente ¿porqué un nuevo libro sobre este tema habiendo tantos? Estas breves líneas están orientadas a contestar esta pregunta y, de paso, a esclarecer porqué y con qué objetivos fue escrito de esta manera.

Una buena mayoría de los libros que se refieren a este tema son verdaderos compendios, tratados muy completos, de gran utilidad como textos de consulta, pero que tal vez no sean lo más apropiado para que un estudiante de ciencias básicas tome contacto por primera vez con la materia. A menudo se ha privilegiado en esas obras, muy valiosas por cierto debido a los objetivos que persiguen, la completitud sobre la sencillez, la rigurosidad sobre el pensamiento intuitivo, la información sobre la comprensión de conceptos. Por otra parte, pocos libros de texto se adaptan a un primer contacto con este tema en un curso trimestral, duración casi universal de los cursos en las universidades latinoamericanas.

Estos *Elementos de mecánica estadística* se basan en un enfoque completamente distinto. Como es el resultado de apuntes de clases, sus contenidos se restringen a los de un curso introductorio trimestral, pero al mismo tiempo proveen lo necesario para que el futuro profesional utilice en su trabajo los

resultados esenciales de la mecánica estadística de sistemas ideales (de partículas cuyas interacciones pueden despreciarse) en equilibrio y fuera de él. Con frecuencia, por ejemplo en química y biología, esto es suficiente. Otras veces, sobre todo en física, y de acuerdo con el campo de especialización será necesario complementar estos conocimientos con un segundo curso, preferentemente de posgrado, dedicado a la mecánica estadística de sistemas interactuantes.

Su arquitectura se basa en dos postulados, la *equiprobabilidad de todos los estados accesibles en un sistema aislado* y la *definición estadística de entropía de Boltzmann*. A partir de allí, de forma sistemática pero simple y concisa, se desarrollan todas las formulaciones canónicas que dan a esta disciplina el poder de resolución de problemas en el campo de los sistemas macroscópicos a partir de las propiedades microscópicas. Una vez estudiados los sistemas de partículas clásicas y cuánticas, se pasa al estudio del equilibrio entre fases y especies químicas y finalmente al de sistemas fuera del equilibrio. En todos los casos en que no se corre el riesgo de perder rigurosidad se trata de utilizar el razonamiento intuitivo, haciendo hincapié en el significado físico. Los resultados fundamentales van acompañados de ejemplos de aplicación en la medida justa para que no se pierdan en la maraña de los demás resultados que surgen al aplicarlos a la gran variedad de sistemas que pueden ser tratados con los métodos de la mecánica estadística.

Se ha tratado también de resaltar la idea de que la mecánica estadística es una disciplina viva, en el sentido de que se siguen descubriendo fenómenos y resultados. Ejemplos de esto son la obtención de condensados de Bose-Einstein y la formación de patrones en reacciones químicas, temas de actualidad discutidos en el texto.

Se ofrece también una colección de problemas bastante completa, muchos de ellos han sido escogidos con la intención de que el alumno ejercite su capacidad de razonamiento, más que aplicar los resultados obtenidos en el desarrollo de la teoría. Algunos problemas incluso extienden esos resultados, o llenan algunos huecos, y estimularán al alumno a recurrir a otros textos más completos para lograr resolverlos.

El enfoque general apunta a que este libro sea una herramienta de trabajo tanto para el alumno como para el profesor, se apuesta a la capacidad de razonamiento del alumno para llenar el hueco que a veces se deja entre un resultado y otro y a la capacidad y originalidad del profesor para ampliar y profundizar la discusión un tema. Para ello se provee después del último capítulo una lista de bibliografía general recomendada, que por cierto no hace honor a la enorme cantidad de autores que han contribuido a esta disciplina. Al final de cada capítulo se incluyen sugerencias para profundizar los temas tratados consultando algunas referencias de esa lista.

Los conocimientos previos requeridos para un mejor aprovechamiento de los temas tratados son los cursos básicos de física general, incluyendo física térmica o termodinámica, de cálculo y los fundamentos de la mecánica cuántica.

Finalmente, debo agradecer a mis alumnos, tanto de Argentina como de México, por sus aportes, porque este libro es el resultado de la interrelación enseñanza-aprendizaje. Agradezco en particular a Verónica Gargiulo y José Luis Sales, quienes se tomaron el trabajo de transformar mis apuntes de clases en un primer borrador impreso.

San Luis, noviembre de 2005

I. PRINCIPIOS FUNDAMENTALES

1. Objetivo de la mecánica estadística

Predecir el comportamiento macroscópico de un sistema, sobre la base de las propiedades microscópicas de las partículas que lo componen.

Un típico objeto macroscópico es un vaso de agua, que contiene cerca de 10^{25} moléculas. Esta cifra, a primera vista, no dice mucho. Para comprender la vastedad de este número pensemos que, si el agua contenida en ese vaso se mezclase perfectamente con el agua de todos los océanos de la tierra, otro vaso de agua recogido en cualquier parte contendría muchas de las moléculas que estaban originalmente en el primer vaso.

Describir el comportamiento de un sistema tal en forma detallada respaldándose en las leyes de la mecánica (clásica o cuántica) sería impensable, pues un estado del sistema estaría determinado por casi 10^{26} variables independientes. La mecánica estadística logra esa descripción en forma notablemente eficaz y precisa considerando un reducido número de variables como el volumen, la masa, la temperatura y la presión. Paradójicamente, el gran número de partículas que componen un sistema macroscópico ayuda a conseguir tal objetivo.

La estructura de la mecánica estadística está basada en dos postulados: la *equiprobabilidad de todos los estados accesibles a un sistema aislado* y la *definición estadística de entropía*.

2. Postulado fundamental

Consideremos un **sistema aislado** (no intercambia energía ni partículas con el medio) con un dado número de partículas \mathcal{N} , un dado volumen V y una energía interna U . Según la mecánica cuántica, existe un número muy grande de estados cuánticos discretos compatibles con los valores especificados U , V y \mathcal{N} . El sistema puede estar en cualquiera de esos **estados permitidos o accesibles**, compatibles con los vínculos externos.

Los números cuánticos que especifican un estado particular son constantes de movimiento; por lo tanto, podríamos pensar que el sistema permanecerá indefinidamente en un dado autoestado en el que se encuentre inicialmente. ¡Nada más erróneo tratándose de un sistema macroscópico!

Esta aparente paradoja se resuelve por el siguiente hecho: no puede existir un sistema físico verdaderamente **aislado**. El espacio físico de nuestro universo está “permeado” por campos de fuerzas de diferente origen: débiles, de largo alcance, gravitacionales azarosos, electromagnéticos, etc. Estos campos son ellos mismos, sistemas físicos que interactúan con el sistema que quiere estudiarse. El mismo *vacío* es una entidad compleja y fluctuante en la que constantemente se crean y se aniquilan partículas y antipartículas (estas *fluctuaciones energéticas del vacío* son la base de la teoría del *big bang* sobre el origen y evolución del universo).

Para un sistema microscópico simple, como un átomo de hidrógeno, los estados cuánticos están suficientemente espaciados de modo tal que los débiles campos aleatorios del espacio, raramente inducen transiciones entre los niveles de energía.

En un sistema macroscópico, compuesto por cerca de 10^{23} átomos, cada nivel atómico se separa en casi 10^{23} autoestados de energía del sistema, de manera que la separación media

entre niveles de energía se reduce en un factor de aproximadamente 10^{-23} . Cualquier campo aleatorio por débil que sea o el más débil acoplamiento a las fluctuaciones del vacío es suficiente para provocar que el sistema salte en forma caótica (es decir azarosa e impredecible) de un estado a otro.

Una visión realista de un sistema macroscópico es aquella en que el sistema realiza transiciones enormemente rápidas y azarosas entre sus estados cuánticos. Cualquier tipo de medición macroscópica detecta solamente un promedio de las propiedades de miríadas de estados cuánticos.

Dado que estas transiciones son inducidas por procesos aleatorios, es razonable **postular** que:

Un sistema macroscópico aislado muestrea todo estado cuántico permitido con igual probabilidad.

Esta suposición de igual probabilidad para todos los estados permitidos, constituye el **postulado fundamental de la mecánica estadística**.

3. Conjunto microcanónico y ergodicidad

En la sección anterior hemos visto que cualquier medición de un observable macroscópico representa un **promedio temporal** de ese observable en el sistema bajo estudio, el cual pasa en forma aleatoria a través de una enorme cantidad de estados permitidos durante el tiempo de medición.

El cálculo teórico de promedios de observables macroscópicos se facilita si introducimos un artificio matemático llamado **conjunto estadístico**, introducido por Gibbs:

Un conjunto estadístico (statistical ensemble) es una colección de un número muy grande de réplicas del sistema bajo estudio.

Un conjunto estadístico de sistemas aislados se denomina **conjunto microcanónico** (*microcanonical ensemble*).

La probabilidad de encontrar un observable A con un valor entre A y $A+dA$, $P(A) dA$, podrá calcularse simplemente como (cada estado tiene el mismo peso):

$$P(A) dA = \lim_{N_0 \rightarrow \infty} \frac{N(dA)}{N_0} \quad (\text{I.3.1})$$

donde $N(dA)$ es el número de sistemas en los que A toma el valor entre A y $A+dA$ y N_0 es el número total de sistemas del conjunto. Como $P(A)$ está normalizada de forma que

$$\int P(A) dA = 1$$

entonces el promedio de A sobre el conjunto microcanónico, $\langle A \rangle$, será:

$$\langle A \rangle = \int A P(A) dA \quad (\text{I.3.2})$$

¿Qué tiene que ver este promedio sobre el conjunto microcanónico con el valor medio temporal que corresponde a la medición de $A(t)$ sobre el sistema?

Es lógico pensar que, si el sistema no gasta preferentemente parte del tiempo en alguno de sus estados permitidos y como cada estado está representado con el mismo peso que otros en el conjunto microcanónico, *ambos promedios deberán coincidir*.

El **teorema ergódico**, utilizado por Boltzmann en 1871, y posteriormente también por Planck y Eherenfest, fue demostrado después por Birkhoff, y expresa que en ausencia de otras

cantidades conservadas (además de U , V y \mathcal{N}) el promedio temporal de cualquier observable tomado sobre la trayectoria de un sistema en el espacio de las fases (es decir, el espacio de todos los grados de libertad del sistema), partiendo desde cualquier punto de la superficie $U = \text{constante}$, es igual al promedio tomado sobre el conjunto microcanónico. Es decir:

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A[\vec{r}(t), \vec{p}(t)] dt \quad (\text{I.3.3})$$

donde $[\vec{r}(t), \vec{p}(t)]$ define la posición al tiempo t del sistema en el espacio de las fases sobre la superficie de energía constante (en un sistema clásico).

Todo sistema que cumple con I.3.3 se denomina **sistema ergódico**. No todo sistema físico macroscópico es ergódico.

Por un lado, *la ergodicidad puede romperse por la existencia de una cantidad extra conservada*, por ejemplo el observable A . En este caso el movimiento del sistema en el espacio de las fases estará restringido a la curva de intersección de las superficies $A = \text{constante}$ y $U = \text{constante}$ y el promedio temporal no coincidirá con $\langle A \rangle$. Un ejemplo es el de un superconductor: el flujo magnético a través de un anillo superconductor se conserva estrictamente, así como la corriente que fluye por el anillo, mientras el material se mantenga en su estado superconductor. Entonces el estado de equilibrio observado dependerá de la historia del sistema, es decir, del flujo presente en el momento de volverse superconductor. Sólo uno de los estados de equilibrio posibles coincidirá con el del promedio microcanónico y éste no será una descripción fiel del sistema. Esto no quiere decir que no puede aplicarse la mecánica estadística para estudiar este tipo de sistemas, sino que habrá que hacerlo

construyendo un conjunto estadístico de estados *con energía constante y con la cantidad conservada constante*.

Otra situación en la que surgen problemas de ergodicidad, es aquella en que *un sistema tiende al equilibrio en forma mucho más lenta que el tiempo de observación* para medir una cantidad macroscópica. Esto ocurre, por ejemplo, cuando la distribución de probabilidad de las distintas configuraciones de un material tiene muchos máximos locales, además de un máximo absoluto, como se ilustra en la figura I.1. El sistema puede quedar atrapado por largo tiempo en cada máximo local. Un ejemplo muy conocido de materiales que presentan este comportamiento son *los vidrios*.

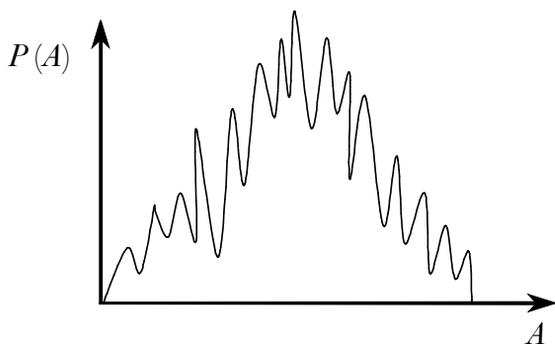


Figura I.1. Distribución de probabilidad de distintas configuraciones que poseen muchos máximos locales además del absoluto, por lo que puede tender muy lentamente al equilibrio. Por ejemplo: los vidrios.

4. Conexión con la termodinámica. Definición microscópica de *entropía*

Supongamos que removemos algún vínculo (o restricción) del sistema. Por ejemplo, un gas que inicialmente está confinado por un tabique a un volumen menor y removemos el tabique, como en la figura I.2.



Figura 1.2. Sistema formado por una caja dividida por un tabique. El gas se encuentra inicialmente confinado en la parte izquierda de la caja.

Desde el punto de vista microscópico, la remoción del vínculo activa la posibilidad de muchos nuevos estados que anteriormente estaban prohibidos. El sistema comienza a realizar transiciones hacia los nuevos estados accesibles. Después de algún tiempo, el sistema habrá perdido toda distinción entre estados accesibles originales y nuevos, y realizará transiciones al azar, muestreando con probabilidad uniforme el conjunto aumentado de estados (nueva situación de equilibrio). Entonces el número de estados entre los que el sistema efectúa transiciones —y que tienen igual probabilidad de ocupación— aumenta hasta el máximo permitido por los vínculos externos del sistema.

Este comportamiento nos trae a la mente el de la entropía, que de acuerdo con la termodinámica, aumenta al máximo permitido por los vínculos. Sin embargo, *la entropía es aditiva* mientras que *el número de estados accesibles es multiplicativo* (el número de estados de dos dados es: $6 \times 6 = 36$). Este problema se resuelve haciendo que la entropía sea proporcional al **logaritmo del número de estados accesibles**. Boltzmann propuso la definición microscópica de entropía:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (\text{I.4.1})$$

donde k_B es la constante de Boltzmann ($k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J / K}$) y Ω es el número de estados accesibles del sistema. La cons-

tante de proporcionalidad en esta ecuación, k_B , es la que hace que la escala de entropía sea consistente con la escala de Kelvin de temperatura absoluta, definida como:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad (\text{I.4.2})$$

Con el postulado fundamental de uniformidad probabilística para los estados accesibles y la definición de entropía (I.4.1), quedan establecidas las bases de la mecánica estadística. Esta suposición, que figura como epitafio en la tumba de Boltzmann, es otro postulado básico de la mecánica estadística, no puede obtenerse a partir de ningún principio conocido.

Si bien la definición I.4.1 resulta plausible sobre la base de la discusión anterior, su equivalencia con la definición termodinámica de entropía solamente quedará convalidada por sus predicciones en aplicaciones termodinámicas. Por el momento, podemos ver en forma intuitiva que la definición microscópica de entropía cumple en forma obvia el segundo y el tercer principios de la termodinámica, como puede verse en el diagrama I.1.

El concepto mecánico-estadístico de entropía es mucho más intuitivo y físicamente más directo que el concepto termodinámico desarrollado históricamente a través del estudio de las máquinas térmicas. Por ejemplo, si queremos entender por qué un granito de sal se disuelve en un vaso con agua, la respuesta es simplemente porque hay muchos más estados accesibles a la mezcla agua-moléculas de sal disueltas, que a la mezcla agua-cristal de sal. La termodinámica explicaría el fenómeno diciendo que si el cristal no se disuelve, ¡entonces sería posible transferir calor de una fuente fría a otra caliente!

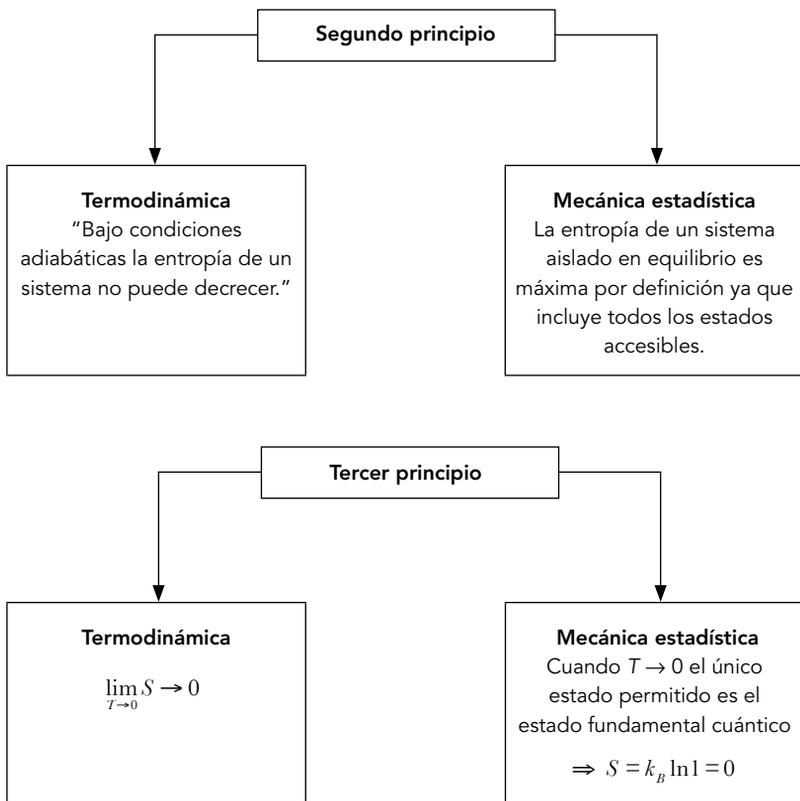


Diagrama I.1. Primer y segundo principios de la termodinámica.

5. Aplicaciones del formalismo microcanónico

Pasamos ahora a tratar algunos sistemas físicos en el marco del formalismo microcanónico, con el fin de ilustrar su utilización.

Modelo de Einstein de un sólido cristalino

Este es un modelo extremadamente simple en el que a cada uno de los N átomos en el cristal se la considera como un oscilador armónico tridimensional que vibra libremente *alrededor*

de su posición de equilibrio en cada una de las tres coordenadas con una frecuencia natural ω_0 .

En realidad, los átomos del cristal están armónicamente acoplados a sus átomos vecinos, de modo tal que existen $3N$ modos normales colectivos vibracionales. Las frecuencias de esos modos están distribuidas de acuerdo con una función de densidad de estados $D(\omega)$, que depende del material (en la figura I.3 se representa $D(\omega)$ para el aluminio). En general hay muchos más modos en la zona de alta frecuencia (ceranos a la máxima frecuencia, o sea de mínima longitud de onda comparable a la distancia interatómica). Es decir, las frecuencias tienden a agruparse en un estrecho rango, del cual la frecuencia de Einstein ω_0 es una cruda aproximación.

El modelo de Einstein consiste entonces en considerar un sistema de $3N$ osciladores armónicos independientes, todos de frecuencia ω_0 .

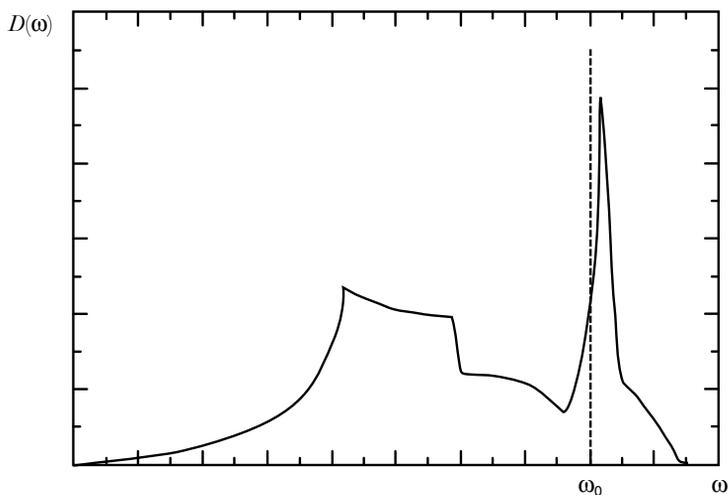


Figura I.3. Función de densidad de estados para el aluminio (línea llena), frecuencia de Einstein (línea de trazos).

Por conveniencia, podemos tomar el cero de energía de tal modo que cada oscilador puede tomar energías $n \hbar \omega_0$, con $n = 0, 1, 2, \dots$ (en lugar de $(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_0$). En el lenguaje de la mecánica cuántica, cada oscilador puede ser “ocupado” por un número entero de cuantos de energía $\hbar \omega_0$. Si U es la energía total del sistema, hay en total $U / \hbar \omega_0$ cuantos. El número de estados accesibles del sistema, Ω , será igual al número de maneras de distribuir los $U / \hbar \omega_0$ cuantos entre los $3N$ osciladores. Esto puede calcularse fácilmente considerando una colección de $3N + U / \hbar \omega_0$ objetos (osciladores + cuantos), como lo indica la figura I.4 (las barras representan osciladores y los círculos a los cuantos, con la convención de que los círculos situados a la derecha de una barra pertenecen a la misma):

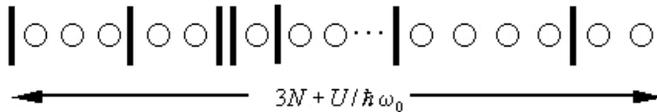


Figura I.4: Se representa una forma de distribuir los $U / \hbar \omega_0$ cuantos (círculos) en los $3N$ osciladores (barras).

El número de permutaciones de todos estos objetos entre sí es $(3N + U / \hbar \omega_0 - 1)!$. Pero si permutamos barras entre sí o círculos entre sí, no obtenemos estados diferentes y entonces tenemos:

$$\Omega = \frac{(3N - 1 + U / \hbar \omega_0)!}{(3N - 1)! (U / \hbar \omega_0)!} \approx \frac{(3N + U / \hbar \omega_0)!}{(3N)! (U / \hbar \omega_0)!}$$

Mediante la ecuación I.4.1, podemos calcular la entropía del sistema. Usando la fórmula de Stirling para grandes números:

$$\ln(M!) = M \ln M - M \quad (M \gg 1)$$

obtenemos (poniendo $U_0 = 3 \mathcal{N} \hbar \omega_0$):

$$S = k_B \ln \Omega = 3 \mathcal{N} k_B \left[\ln \left(1 + \frac{U}{U_0} \right) + \frac{U}{U_0} \ln \left(1 + \frac{U_0}{U} \right) \right] \quad (\text{I.5.1})$$

Ésta es la ecuación fundamental del sistema, pues a través de las relaciones entre la entropía y las demás cantidades termodinámicas es posible calcular otros observables. Por ejemplo:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{k_B}{\hbar \omega_0} \ln \left(1 + \frac{3 \mathcal{N}}{U} \hbar \omega_0 \right)$$

De aquí se obtiene la **energía media por oscilador**, $\varepsilon = U / 3\mathcal{N}$, como:

$$\varepsilon = \frac{\hbar \omega_0}{e^{\hbar \omega_0 / k_B T} - 1} \quad (\text{I.5.2})$$

La cantidad $\hbar \omega_0 / k_B$ se denomina **temperatura de Einstein** del cristal y generalmente es del orden de magnitud de la temperatura de fusión del sólido. Entonces, la ecuación I.5.2 nos dice que por debajo de la temperatura de fusión, la energía media de un oscilador es menor o del orden de $\hbar \omega_0$. Dicho de otro modo, *el sólido se funde antes que los osciladores de Einstein alcancen un número cuántico promedio apreciablemente mayor que 1*.

A partir de I.5.2 es posible calcular el calor específico del sólido como $C_V(T) = (\partial U / \partial T)_V$. El comportamiento de $C_V(T)$, como se muestra en la figura I.5, coincide cualitativamente

con el observado en forma experimental, pero cuantitativamente es incorrecto, especialmente a bajas temperaturas, donde el comportamiento predicho es exponencial en lugar de $\sim T^3$ (véase la discusión en los problemas).

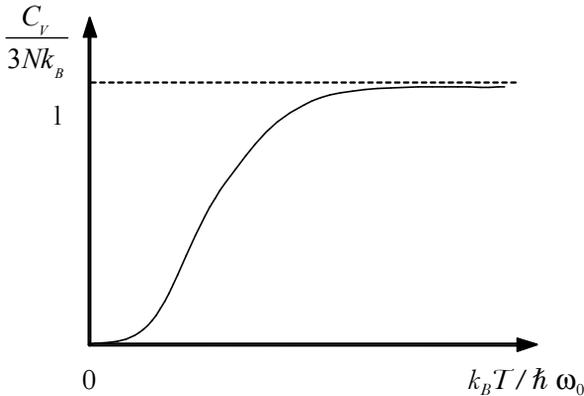


Figura 1.5. Calor específico de un sólido cristalino en función de la temperatura según el modelo de Einstein.

Sistema de dos estados

Consideremos un sistema de N átomos, cada uno de los cuales sólo puede estar en dos estados: el estado base, con energía cero y el estado excitado con energía ϵ (en realidad, esto podría corresponder a una situación en la que los demás estados excitados de cada átomo son de energía mayor que la energía total del sistema).

Si la energía del sistema es U , hay U/ϵ átomos en el estado excitado y $(N - U/\epsilon)$ átomos en el estado base. Entonces el número de estados accesibles, Ω , es:

$$\Omega = \frac{N!}{(U/\epsilon)! (N - U/\epsilon)!}$$

Como $S = k_B \ln \Omega$, tenemos

$$S = \left(\frac{U}{\epsilon} - \mathcal{N} \right) k_B \ln \left(1 - \frac{U}{\mathcal{N}\epsilon} \right) - \frac{U}{\epsilon} k_B \ln \left(\frac{U}{\mathcal{N}\epsilon} \right) \quad (\text{I.5.3})$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{k_B}{\epsilon} \ln \left(\frac{\mathcal{N}\epsilon}{U} - 1 \right) \quad (\text{I.5.4})$$

de donde se obtiene la energía del sistema como:

$$U = \frac{\mathcal{N}\epsilon}{1 + e^{\epsilon/k_B T}} \quad (\text{I.5.5})$$

De aquí puede calcularse el calor específico como:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\mathcal{N}\epsilon^2}{k_B T^2} \left(e^{\epsilon/2k_B T} + e^{-\epsilon/2k_B T} \right)^{-2}$$

que se representa en la figura I.6: C_V presenta un máximo (llamado *lomo de Schottky*) y tiende a cero tanto a alta como a baja temperatura. Cuando se observa ese “lomo” en un sistema, se toma como indicador de la existencia de un par de estados de baja energía.

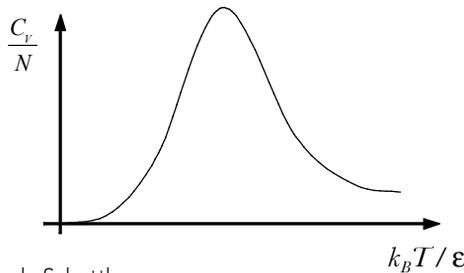


Figura I.6. Lomo de Schottky

Modelo polimérico de una banda elástica

Intentaremos obtener la ecuación de estado de una banda elástica, es decir cómo varía la longitud de la misma en función de la tensión aplicada y la temperatura.

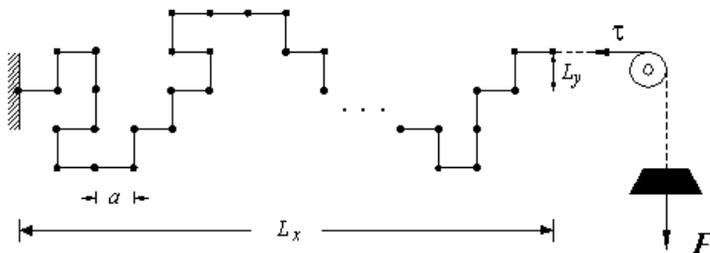


Figura 1.7. Representación de una banda elástica formada por una cadena larga de monómeros.

Consideremos un modelo extremadamente simple: la banda se visualiza como un “manejo” de polímeros y cada uno de ellos es una *larga cadena de monómeros*, sometida a una fuerza F (tensión τ), como el representado en la figura 1.7.

Cada monómero, de longitud a , puede tener 4 orientaciones: en $+x$, $-x$, a las que les asignamos la *energía cero*, y en $+y$, $-y$, a las que les asignamos una *energía* ε que tiene en cuenta las interacciones con los otros polímeros del manejo (la banda se considera mucho más larga que ancha y de un grosor pequeño). Calculemos la entropía del polímero S , en función de la energía interna del sistema U , del número N de monómeros de la cadena y de las coordenadas L_x , L_y del extremo de la cadena. Sean: N_x^+ , N_x^- , N_y^+ , N_y^- el número de monómeros orientados en las direcciones permitidas. Entonces podemos escribir las siguientes relaciones entre las variables:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{N}_x^+ + \mathcal{N}_x^- + \mathcal{N}_y^+ + \mathcal{N}_y^- = \mathcal{N} ; \quad \mathcal{N}_x^+ - \mathcal{N}_x^- = \frac{L_x}{a} \equiv L'_x \\ \mathcal{N}_y^+ - \mathcal{N}_y^- = \frac{L_y}{a} \equiv L'_y ; \quad \mathcal{N}_y^+ + \mathcal{N}_y^- = \frac{U}{\epsilon} \equiv U' \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.5.6})$$

y el número de monómeros en cada dirección puede expresarse como:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{N}_x^+ = \frac{1}{2}(\mathcal{N} - U' + L'_x) ; \quad \mathcal{N}_x^- = \frac{1}{2}(\mathcal{N} - U' - L'_x) \\ \mathcal{N}_y^+ = \frac{1}{2}(U' + L'_y) ; \quad \mathcal{N}_y^- = \frac{1}{2}(U' - L'_y) \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.5.7})$$

El número de configuraciones del polímero consistentes con las coordenadas dadas L_x, L_y y con una dada energía U , es:

$$\Omega(U, L_x, L_y, \mathcal{N}) = \frac{\mathcal{N}!}{\mathcal{N}_x^+! \mathcal{N}_x^-! \mathcal{N}_y^+! \mathcal{N}_y^-!} \quad (\text{I.5.8})$$

Aplicando la aproximación de Stirling, la entropía resulta ser:

$$\begin{aligned} S = \mathcal{N}k_B \ln \mathcal{N} - \mathcal{N}_x^+ k_B \ln \mathcal{N}_x^+ - \mathcal{N}_x^- k_B \ln \mathcal{N}_x^- \\ - \mathcal{N}_y^+ k_B \ln \mathcal{N}_y^+ - \mathcal{N}_y^- k_B \ln \mathcal{N}_y^- \end{aligned} \quad (\text{I.5.9})$$

y, usando las ecuaciones (I.5.7), obtenemos:

$$\begin{aligned} S = \mathcal{N} k_B \ln \mathcal{N} - \frac{1}{2}(\mathcal{N} - U' + L'_x) k_B \ln \left[\frac{1}{2}(\mathcal{N} - U' + L'_x) \right] \\ - \frac{1}{2}(\mathcal{N} - U' - L'_x) k_B \ln \left[\frac{1}{2}(\mathcal{N} - U' - L'_x) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}(U'+L'_y) k_B \ln \left[\frac{1}{2}(U'+L'_y) \right] \\
& -\frac{1}{2}(U'-L'_y) k_B \ln \left[\frac{1}{2}(U'-L'_y) \right]
\end{aligned} \tag{I.5.10}$$

Ahora, por el primer principio de la termodinámica $dU = \partial W + \partial Q$, y como $\partial Q = 0$ por estar el sistema aislado, tenemos:

$$dU = F_x dL_x + F_y dL_y = -\tau_x dL_x - \tau_y dL_y$$

por lo que las tensiones pueden escribirse como:

$$\tau_x = -\frac{\partial U}{\partial L_x} \quad ; \quad \tau_y = -\frac{\partial U}{\partial L_y}$$

Entonces, expresando la derivada parcial de la entropía respecto de L_y de la forma:

$$\frac{\partial S}{\partial L_y} = \frac{\partial S}{\partial U} \frac{\partial U}{\partial L_y} = -\frac{\tau_y}{T} = 0$$

y derivando la ecuación I.5.10, obtenemos:

$$\frac{k_B}{2a} \ln \left(\frac{U'-L'_y}{U'+L'_y} \right) = 0$$

Para que se cumpla esta condición, debe ser $L_y = L'_y = 0$, como era de esperar para una cadena muy larga con un extremo libre.

En forma similar, para la componente x :

$$-\frac{\tau_x}{T} = \frac{\partial S}{\partial L_x} = \frac{k_B}{2a} \ln \left(\frac{N - U' - L'_x}{N - U' + L'_x} \right) \quad (I.5.11)$$

$$e^{-2\tau_x a / k_B T} = \frac{N - U' - L'_x}{N - U' + L'_x}$$

que es la ecuación de estado “mecánica” de la banda.

Por otra parte:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln(N + L'_x - U') + \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln(N - L'_x - U') - \frac{k_B}{\varepsilon} \ln U'$$

de donde se obtiene:

$$e^{2\varepsilon / k_B T} = \frac{(N - U')^2 - L'^2_x}{U'^2} \quad (I.5.12)$$

que es la ecuación de estado “térmica” de la banda.

Entre las dos ecuaciones de estado, I.5.11 y I.5.12, podemos eliminar U' , obteniéndose:

$$\frac{L'_x}{N} = \frac{\sinh(\tau_x a / k_B T)}{\cosh(\tau_x a / k_B T) + e^{-\varepsilon / k_B T}} \quad (I.5.13)$$

En el caso en que $\tau_x a \ll k_B T$, límite de altas temperaturas, expandiendo las funciones sinh y cosh hasta primer orden, se obtiene la aproximación:

$$L'_x = \frac{\tau_x N a^2}{k_B T} \frac{1}{1 + e^{-\varepsilon / k_B T}}$$

y, definiendo el módulo de elasticidad como $\kappa = (\partial L_x / \partial \tau_x)_T / N$, resulta:

$$\kappa = \frac{a^2}{k_B T} (1 + e^{-\varepsilon / k_B T})^{-1} \quad (I.5.14)$$

Este resultado muestra que el ***módulo de elasticidad disminuye al aumentar la temperatura*** (!) (es decir, la “rigidez” aumenta al aumentar la temperatura) en franco contraste con el comportamiento de un resorte.

La explicación física de esta *acertada* predicción reside en el comportamiento de la entropía de la cadena polimérica. Cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el número de configuraciones permitidas de la cadena y mayor la velocidad de transición entre dichas configuraciones, resultando en una mayor tensión contractiva de la banda.

Conclusiones

- El principio fundamental de equiprobabilidad de los estados accesibles de un sistema aislado en equilibrio es la base de la mecánica estadística.
- La definición microscópica de entropía, $S = k_B \ln \Omega$, permite obtener las cantidades termodinámicas de interés, mediante un simple conteo de estados consistentes con los vínculos impuestos.
- Dicha definición, que constituye el segundo postulado, es consistente con las leyes de la termodinámica.
- La remoción de un vínculo (o restricción) hace que la entropía aumente hasta alcanzar un nuevo equilibrio, el que está caracterizado por $S = \text{máximo}$.

Bibliografía recomendada

Para profundizar sobre los fundamentos axiomáticos y físicos de los principios de la mecánica estadística, véanse las referencias 8 y 9.

Problemas

I.1. Consideremos un sistema de tres espines no interactuantes en equilibrio con un campo magnético H (este sistema no es realmente macroscópico, pero resulta ilustrativo). Cada espín puede tener solamente dos orientaciones posibles: paralelo a H , con momento magnético μ y energía $(-\mu H)$, o antiparalelo con momento magnético $-\mu$ y energía (μH) .

- a) Enumere e identifique todos los estados posibles del sistema.
- b) Si se conoce que el sistema tiene una energía $(-\mu H)$:
 - i. ¿Cuáles son los estados accesibles?
 - ii. ¿Cuál es la probabilidad de que el primer espín esté paralelo al campo?
 - iii. ¿Cuál es el momento magnético medio de ese espín?

I.2

- a) Un sistema está compuesto por dos osciladores armónicos de frecuencia natural ω_0 . Cada uno tiene energías permitidas $(n + 1/2) \hbar \omega_0$ (n es un entero mayor o igual que cero). La energía total del sistema es $\epsilon' = n' \hbar \omega_0$ (n' es un entero positivo). Calcule el número de estados accesibles y la entropía.
- b) Un segundo sistema se compone de dos osciladores armónicos de frecuencia natural $2\omega_0$. Su energía total es $\epsilon'' = n'' \hbar \omega_0$ (n'' es un entero par). Calcule el número de estados accesibles y la entropía.
- c) Muestre que la entropía del sistema compuesto de los dos subsistemas anteriores separados por un tabique totalmente aislante es:

$$S_{tot} = k_B \ln \left(\frac{\epsilon' \epsilon''}{2 \hbar^2 \omega_0^2} \right)$$

I.3. Calcule el calor específico molar en el modelo de Einstein de un sólido cristalino. Muestre que, a altas temperaturas, este tiende a $3R$ y que cerca de $T = 0$ tiene un comportamiento exponencial, calculando el término exponencial más importante.

($R = k_B N_A$ es la constante universal de los gases y N_A es el número de Avogadro).

I.4. Obtenga el número cuántico medio, \bar{n} , de un oscilador de Einstein en función de la temperatura. Ignorando el hecho de que el cristal se funde para valores grandes de $k_B T / \hbar \omega_0$, calcule \bar{n} para $k_B T / \hbar \omega_0 = 0, 1, 2, 3, 4, 10, 50$ y 100 .

I.5. El modelo de Einstein puede mejorarse suponiendo que la frecuencia ω_0 depende del volumen molar del cristal de la forma:

$$\omega_0 = \omega_0^0 - A \ln(v / v_0)$$

- a) Calcule la compresibilidad isotérmica del cristal.
- b) Calcule el calor transferido si un mol del cristal es comprimido a temperatura constante desde v_i a v_f .

I.6. En el modelo de dos estados, considere que la energía ϵ del estado excitado de un átomo depende de su distancia media de otros átomos vecinos, de tal forma que:

$$\epsilon = a / v^\gamma ; v = V / \mathcal{N}$$

Aquí a y γ son constantes positivas. Muestre que la ecuación de estado del sistema es:

$$P = \left(\frac{\gamma a}{v^{\gamma+1}} \right) \left[\exp\left(\frac{a}{k_B T v^\gamma} \right) + 1 \right]^{-1}$$

donde P es la presión y γ es el parámetro de Gruneisen. Esto se conoce como el modelo de Gruneisen de un sólido.

I.7. Siguiendo los lineamientos del modelo de dos estados, estudie el comportamiento de un sistema de \mathcal{N} espines no interactuantes en un campo magnético \mathbf{H} , suponiendo que cada espín solamente puede estar en uno de los dos estados siguientes: paralelo, con $\epsilon_1 = -\mu\mathbf{H}$, o antiparalelo, con $\epsilon_2 = +\mu\mathbf{H}$.

I.8. Se elige un punto al azar en una esfera de radio 1 en un espacio N -dimensional.

- a) ¿Cuál es la probabilidad de que el punto caiga dentro de la esfera de radio 0.99999999?
- b) Evalúe esa probabilidad para $N = 3$ y $N = \mathcal{N}_A$

I.9. Gas ideal en el límite clásico.

Considere un gas ideal de \mathcal{N} partículas puntuales de masa m , en un volumen V y con energía entre E y $E+dE$. Suponga que puede aplicarse un tratamiento clásico (el espacio de las fases puede considerarse como un continuo):

Muestre que:

$$\Omega(E) = C V^{\mathcal{N}} E^{3\mathcal{N}/2}$$

donde C es una constante.

- b) Calcule la entropía y la ecuación de estado del gas.

I.10. Calcule el calor específico a longitud constante, de una banda elástica de n cadenas poliméricas. Expresar el resultado en términos de T y L_x .

I.11.

a) Calcule el coeficiente de expansión térmica longitudinal de una banda elástica, definido como:

$$\kappa'_T = \frac{1}{L_x} \left(\frac{\partial L_x}{\partial T} \right)_\tau$$

Expresar κ'_T en función de T y analizar el comportamiento cualitativo.

b) Compare este comportamiento con el de un alambre metálico y discuta el resultado.

II. EL CONJUNTO CANÓNICO

1. Distribución de probabilidad

El formalismo microcanónico utilizado en el capítulo anterior, si bien conceptualmente simple, no siempre es conveniente, ya que el *conteo de estados accesibles* puede realizarse sólo para *sistemas muy simples*.

Puede desarrollarse un formalismo bastante más poderoso, si consideramos un **sistema en contacto con un baño térmico** (o reservorio térmico), donde V , T , y \mathcal{N} permanecen constantes, con el que intercambia energía. Un baño térmico es un sistema suficientemente grande de modo que el intercambio de energía con el sistema inmerso en él no hace variar su temperatura, como se esquematiza en la figura II.1. Además, se supone que la interacción entre el sistema A y el baño térmico A', es suficientemente débil de modo que los niveles de energía de un subsistema no son afectados por el otro.

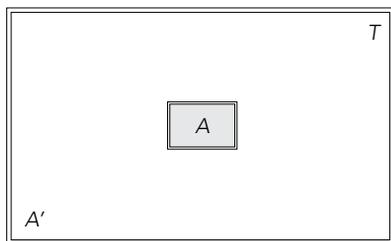


Figura II.1. Sistema A en contacto con un baño térmico A' que se encuentra a la temperatura T.

Dado que el sistema A intercambia energía con el baño A', estados con una gran variedad de energías serán accesibles para A; pero, en contraste con un sistema aislado, esos estados no son equiprobables. El formalismo **canónico** se fundamenta en la determinación de la distribución de probabilidad de los estados de A. Esto puede lograrse en base al hecho de que el sistema $A + A' = A^*$ es un **sistema aislado** y aplicando a A^* el formalismo microcanónico.

Si aplicamos al sistema A^* el principio fundamental de equiprobabilidad de estados compatibles con una energía E_{tot} , la probabilidad de que el sistema A esté en *un estado particular* j (una configuración particular) con una energía E_j es simplemente:

$$f_j = \frac{\Omega_{A'}(E_{tot} - E_j)}{\Omega_{A^*}(E_{tot})} \quad (\text{II.1.1})$$

En términos de entropía:

$$f_j = \frac{\exp[S_{A'}(E_{tot} - E_j) / k_B]}{\exp[S_{A^*}(E_{tot})] / k_B} \quad (\text{II.1.2})$$

Debido a la interacción térmica con el baño (que hará que A fluctúe alrededor del estado j), una medición de la energía de A no dará el autoestado E_j , sino una energía media U ; entonces, por la aditividad de la entropía:

$$S_{A^*}(E_{tot}) = S(U) + S_{A'}(E_{tot} - U) \quad (\text{II.1.3})$$

y expandiendo $S_{A'}(E_{tot} - E_j)$ alrededor del punto de equilibrio $E_{tot} - U$, tenemos:

$$\begin{aligned}
 S_{A'}(E_{tot} - E_j) &= S_{A'}(E_{tot} - U + U - E_j) \\
 &= S_{A'}(E_{tot} - U) + \frac{(U - E_j)}{T}
 \end{aligned}
 \tag{II.1.4}$$

donde no existen más términos en la expansión *por el hecho de que la temperatura del baño no varía con la energía*. Reemplazando II.1.3 y II.1.4 en II.1.2, obtenemos:

$$f_j = e^{[U - TS(U)]/k_B T} e^{-E_j/k_B T} \tag{II.1.5}$$

Introduciendo el **potencial de Helmholtz** (o también *energía libre de Helmholtz*):

$$\boxed{F = U - TS} \tag{II.1.6}$$

y la notación: $\beta = 1 / k_B T$, tenemos la distribución de probabilidad para una configuración de energía E_j :

$$f_j = e^{\beta F} e^{-\beta E_j} \tag{II.1.7}$$

Ahora, la distribución de probabilidades debe cumplir la condición:

$$\sum_j f_j = e^{\beta F} \sum_j e^{-\beta E_j} = 1 \tag{II.1.8}$$

Entonces, introduciendo la **función de partición canónica**

$$\boxed{\zeta = \sum_j e^{-\beta E_j}} \tag{II.1.9}$$

y usando II.1.8, tenemos:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z} \quad (\text{II.1.10})$$

y de la ecuación II.1.7;

$$f_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\mathcal{Z}} \quad (\text{II.1.11})$$

El cálculo de la función de partición \mathcal{Z} permite entonces el cálculo de f_j y por lo tanto el de promedios de observables y de otras cantidades termodinámicas a través de II.1.10.

Por ejemplo, la energía media se encuentra como:

$$U = \sum_j E_j f_j = \sum_j E_j e^{-\beta E_j} / \sum_j e^{-\beta E_j}$$
$$U = -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \quad (\text{II.1.12})$$

o bien, utilizando las ecuaciones II.1.10 y II.1.12:

$$U = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} \quad (\text{II.1.13})$$

2. Ejemplo ilustrativo. Paramagnetismo

El paramagnetismo describe la interacción de átomos que tienen un dipolo magnético permanente μ con un campo magnético externo H en el caso en que *las interacciones entre átomos son muy débiles*. (Ejemplos: un gas diluido de átomos magnéticos o una sal paramagnética en la que los iones magnéticos

están en posiciones muy separadas de la red cristalina con elementos no magnéticos entre ellos.)

Bajo estas condiciones, podemos considerar un átomo magnético particular como nuestro sistema, inmerso en un baño térmico formado por los demás átomos del material. Su dipolo puede estar en una de dos posiciones: paralela al campo (+), con energía $\epsilon_+ = -\mu H$, y antiparalelo al campo (-), con energía $\epsilon_- = +\mu H$. Entonces, por la distribución canónica, ecuación (II.1.11):

$$f_+ = \frac{e^{\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}}$$

y

$$f_- = \frac{e^{-\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}}$$

Como $f_+ > f_-$, el momento magnético medio $\bar{\mu}$ apunta en la dirección de H y viene dado por:

$$\bar{\mu} = \mu f_+ - \mu f_- = \mu \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (\text{II.2.1})$$

Si hay \mathcal{N} átomos magnéticos en el material, la magnetización media será:

$$M = \mathcal{N}\bar{\mu} \equiv \chi H \quad (\text{II.2.2})$$

donde χ es la **susceptibilidad magnética**:

$$\chi = \frac{\mathcal{N}\mu}{H} \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (\text{II.2.3})$$

Los casos límite son:

- $\mu H \ll k_B T$:
$$\chi = \frac{\mathcal{N}\mu^2}{k_B T} \quad (\text{II.2.4})$$

resultado que expresa la **Ley de Curie**: χ es inversamente proporcional a T .

- $\mu H \gg k_B T$:
$$\chi = \frac{\mathcal{N}\mu}{H} \quad (\text{o: } M = \mathcal{N}\mu) \quad (\text{II.2.5})$$

que expresa la saturación.

El ejemplo tratado aquí, no sólo muestra la simplicidad y poderío del formalismo canónico, sino además –y muy fundamentalmente– que *el formalismo canónico puede aplicarse a un sistema pequeño (no macroscópico) en contacto con un baño térmico*.

En efecto, no hay nada en dicho formalismo que impida su aplicación aún a una sola partícula en contacto con un baño térmico, estando asegurado el sentido físico de la distribución de probabilidades a través del **conjunto estadístico canónico**, es decir, las f_j pueden considerarse como resultantes del número de sistemas que están en el estado individual j en un número muy grande de réplicas del sistema.

3. Condición de equilibrio en el conjunto canónico

Recordemos que en un sistema aislado la aproximación al equilibrio se efectúa de tal modo que:

$$\Delta S \geq 0$$

y el equilibrio está caracterizado por

$$S = \text{máximo}$$

Para el caso de un sistema A en contacto con un foco térmico A' (V , T y \mathcal{N} constantes), mostraremos que la evolución al equilibrio es tal que:

$$\boxed{\Delta F \leq 0} \quad (\text{II.3.1})$$

y que el equilibrio está caracterizado por la condición:

$$\boxed{F = \text{mínimo}} \quad (\text{II.3.2})$$

En efecto, la variación de entropía en el sistema aislado $A^* = A + A'$ debe ser:

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geq 0$$

Pero $\Delta S' = -Q/T$, siendo Q el calor absorbido por A del baño A'; y por el primer principio:

$$Q = \Delta U + W$$

donde ΔU es la variación de energía interna de A y W es el trabajo realizado por A. Entonces,

$$\begin{aligned} \Delta S^* &= \Delta S - \frac{Q}{T} \\ &= \frac{T \Delta S - (\Delta U + W)}{T} \\ &= \frac{\Delta(TS - U) - W}{T} \\ &= \frac{-\Delta F - W}{T} \geq 0 \end{aligned}$$

De aquí tenemos una primera conclusión importante:

$$-\Delta F \geq W \quad (\text{II.3.3})$$

Es decir: *el trabajo máximo que puede realizar el sistema es $-\Delta F$* (de aquí la denominación de *energía libre* para F).

Además, si los parámetros externos del sistema se mantienen fijos (por ejemplo el volumen), entonces $W = 0$ y tenemos:

$$\Delta F \leq 0$$

y el equilibrio a V , T y \mathcal{N} constantes estará caracterizado por:

$$F = \text{mínimo}$$

4. Factorizabilidad de ζ

Muchas veces es posible separar la energía de un dado estado del sistema, E_j , en la suma de las energías correspondientes a diferentes grados de libertad que no interactúan entre sí (o lo hacen muy débilmente):

$$E_j = \sum_i \varepsilon_{ij} \quad (\text{II.4.1})$$

donde ε_{ij} es el aporte del grado de libertad “ i ” a la energía del estado j .

En este caso:

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \sum_j \sum_{j'} \sum_{j''} \dots e^{-\beta(\varepsilon_{1j} + \varepsilon_{2j'} + \varepsilon_{3j''} + \dots)} \\ &= \left(\sum_j e^{-\beta\varepsilon_{1j}} \right) \left(\sum_{j'} e^{-\beta\varepsilon_{2j'}} \right) \left(\sum_{j''} e^{-\beta\varepsilon_{3j''}} \right) \dots\end{aligned}$$

Si introducimos la *función de partición para el grado de libertad* “ i ”:

$$\boxed{z_i = \sum_j e^{-\beta\varepsilon_{ij}}} \quad (\text{II.4.2})$$

entonces resulta:

$$\boxed{\mathcal{Z} = \prod_i z_i} \quad (\text{II.4.3})$$

y por consiguiente:

$$\boxed{-\beta F = \sum_i \ln z_i} \quad (\text{II.4.4})$$

es decir, \mathcal{Z} es factorizable en los grados de libertad cuya energía es aditiva (y F es aditiva en los mismos).

Este es un resultado extremadamente simple y poderoso. Para ilustrar su uso, trataremos nuevamente dos de los sistemas estudiados en el capítulo I con el formalismo microcanónico.

Sistema de dos estados

Cada uno de los \mathcal{N} átomos de ese sistema se comporta como un grado de libertad independiente y la energía total es la suma de la energía de cada átomo, entonces:

$$\mathcal{Z} = z^{\mathcal{N}} = \left(1 + e^{-\beta\varepsilon}\right)^{\mathcal{N}}$$

y

$$F = -\mathcal{N}k_B T \ln\left(1 + e^{-\beta\epsilon}\right)$$

Si cada átomo del sistema hubiera tenido tres estados posibles, en vez de dos, su tratamiento en el formalismo microcanónico hubiese sido insoluble. Mediante el formalismo canónico sería tan sencillo como acabamos de mostrar.

Modelo de Einstein de un sólido cristalino

Aquí, nuevamente, cada uno de los $3\mathcal{N}$ osciladores armónicos independientes constituye un grado de libertad de energía aditiva. Por lo tanto, la función de partición de un oscilador es:

$$z = 1 + e^{-\beta\hbar\omega_0} + e^{-2\beta\hbar\omega_0} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega_0} \right)^n$$

serie geométrica cuya suma es:

$$z = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}} \quad (\text{II.4.5})$$

entonces,

$$\mathcal{Z} = z^{3\mathcal{N}}$$

y la energía libre puede escribirse como:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln(\mathcal{Z})^{3\mathcal{N}} = 3\mathcal{N}k_B T \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}\right)$$

Es evidente que el formalismo canónico permite tratar un modelo más apropiado que el de Einstein, deshaciéndonos de la restricción de que todos los modos vibracionales tengan la misma frecuencia ω_0 , como el modelo de Debye que estudiaremos a continuación.

5. Modelo de Debye

Consideremos que el sólido está formado por N átomos en una red cristalina donde *cada átomo está acoplado a sus vecinos por una fuerza armónica* (resorte), véase figura II.2.

Tal sistema de osciladores acoplados vibrará según una cantidad de modos colectivos (exactamente $3N$) caracterizados por un vector de onda \vec{k} que cuánticamente puede tomar valores discretos:

$$\vec{k} = \left(\frac{\pi}{V^{1/3}} \right) (n_1, n_2, n_3) \quad (\text{II.5.1})$$

donde n_1, n_2, n_3 son enteros mayores que cero.

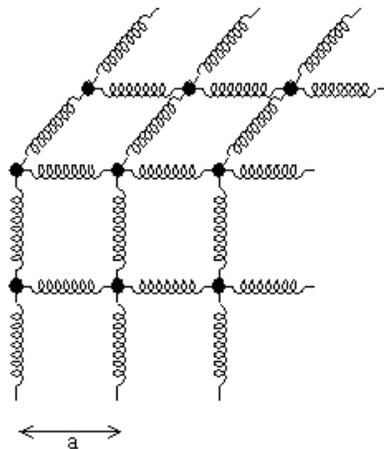


Figura II.1. Esquema de un sólido donde los átomos de la red cristalina están unidos por resortes.

La **relación de dispersión**, $k = k(\omega)$, relaciona el módulo del vector de onda con la frecuencia de cada modo. Si N es grande, las frecuencias de los modos están muy cercanas entre sí y, si bien toman valores discretos, podemos calcular una densidad $D(\omega)$ de modos, de la forma (véase el problema II.9):

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} k^2(\omega) \frac{dk(\omega)}{d\omega} \quad (\text{II.5.2})$$

ecuación que tiene una validez completamente general y será usada a menudo.

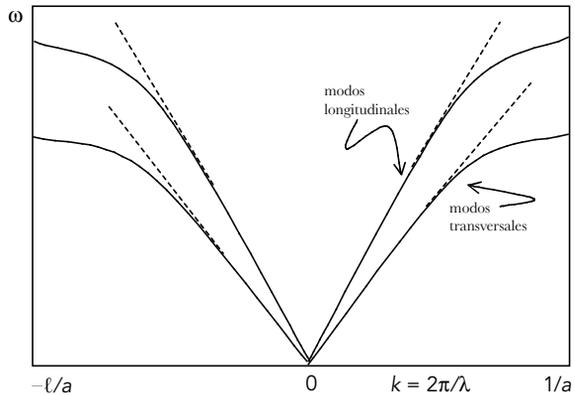


Figura II.3. Relación de dispersión para un sólido típico (línea llena), aproximación de Debye (línea de trazos).

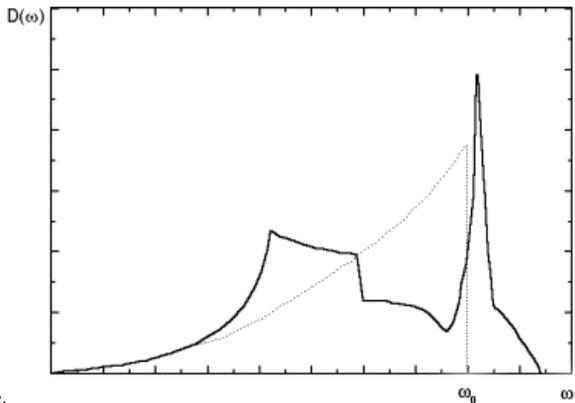


Figura II.4. Densidad de modos para el aluminio (líneas llenas). Las líneas punteadas corresponden a la aproximación de Debye.

En las figuras II.3 y II.4, se muestra la relación de dispersión y la densidad de modos para un sólido típico (curvas llenas).

Como dijimos, el sólido vibra con un conjunto muy grande de modos normales, cuyas frecuencias forman un espectro *cuasicontinuo*. Estas frecuencias no se deben a las vibraciones individuales de cada átomo, sino a movimiento armónico concertado de todos los átomos. Cada tipo de movimiento concertado representa un **modo normal**. Las frecuencias altas, correspondientes a longitudes de onda cortas, comparables a la distancia interatómica a , son producidas por movimientos concertados en los que los átomos vibran uno contra otro. Por el contrario, los modos de baja frecuencia, o longitud de onda grande comparada con a , son originados por movimientos concertados en los que los átomos de una larga fila se mueven suavemente juntos. Como la energía de un oscilador es proporcional a la frecuencia, estos modos de baja frecuencia son los más poblados a bajas temperaturas, que es la región donde justamente fallaba el modelo simple de Einstein. La idea de Debye fue tratar de manera precisa la región de baja frecuencia, teniendo en cuenta que los modos normales de longitud de onda grande comparada con a no deberían depender de la estructura atómica detallada del cristal y, por lo tanto, pueden ser calculados suponiendo que éste se comporta como un medio elástico continuo.

Esto tiene como consecuencia que la relación de dispersión es **lineal**, o sea del tipo $\omega = vk$, donde v es la velocidad de propagación. La aproximación de Debye consiste en suponer dicha linealidad válida en todo el rango de longitudes de onda. Sin embargo, debemos tener en cuenta un detalle importante, que hay dos clases de ondas que se propagan a través de un medio continuo: ondas transversales, en las que el medio vibra perpendicularmente a la dirección de propagación \vec{k} , con dos

componentes independientes de velocidad v_i , y ondas longitudinales, en las que el medio vibra en forma paralela a \vec{k} , con una sola componente de velocidad v_i . Las tres componentes, dos transversales y una longitudinal, contribuyen a $D(\omega)$. Por lo tanto, estas consideraciones nos llevan a obtener la densidad de modos en el modelo de Debye en la forma:

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_t^3} + \frac{2}{v_l^3} \right) \omega^2 \quad (\text{II.5.3})$$

que está representada por la línea punteada en la figura II.4.

Siendo cada modo independiente, y usando el resultado II.4.5, tenemos:

$$z(\lambda) = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega(\lambda)}} \quad (\text{II.5.4})$$

$$\mathcal{Z} = \prod_{\text{modos}} z(\lambda) = \prod_{\text{modos}} \left[1 - e^{-\beta \hbar \omega(\lambda)} \right]^{-1} \quad (\text{II.5.5})$$

$$F = k_B T \sum_{\text{modos}} \ln \left[1 - e^{-\beta \hbar \omega(\lambda)} \right] \quad (\text{II.5.6})$$

de donde puede obtenerse el calor específico molar:

$$C_V = \beta^2 \hbar^2 k_B \sum_{\text{modos}} \frac{\omega^2 e^{\beta \hbar \omega}}{\left(e^{\beta \hbar \omega} - 1 \right)^2} \quad (\text{II.5.7})$$

Si introducimos ahora la densidad de modos II.5.3 y reemplazamos la suma por una integral en II.5.7 (esto es válido si $k_B T \gg \hbar \Delta \omega$), obtenemos:

$$C_V = A \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} d\omega \quad (\text{II.5.8})$$

donde la constante A es:

$$A = \frac{\hbar^2 V}{2\pi^2 k_B T^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right)$$

La frecuencia máxima de Debye, ω_D , que corresponde a una longitud de onda del orden de “ a ”, se determina por la condición:

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N_A \quad (\text{II.5.9})$$

obteniéndose:

$$\omega_D^3 = \frac{18N_A \pi^2}{V} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right)^{-1}$$

Al definir la **temperatura de Debye**: $T_D = \hbar \omega_D / k_B$, obtenemos finalmente:

$$C_V = \frac{9R}{(T_D/T)^3} \int_0^{T_D/T} \frac{u^4 e^u}{(e^u - 1)^2} du \quad (\text{II.5.10})$$

Generalmente T_D se usa como parámetro de ajuste de la ecuación II.5.10 a datos experimentales.

En el límite de altas temperaturas (esto se ve mejor a partir de la ecuación II.5.7):

$$\frac{(\beta \hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \rightarrow 1$$

entonces

$$C_V \rightarrow 3N_A k_B = 3R$$

en acuerdo con el valor experimental.

En el límite de bajas temperaturas, por otro lado, el límite superior de la integral en II.5.10 puede reemplazarse por ∞ , con lo que resulta:

$$C_V \approx T^3$$

en excelente acuerdo con el comportamiento de muchos sólidos, lo que era de esperar debido a que a bajas frecuencias (que son las dominantes a bajas temperaturas) la densidad de modos supuesta por Debye es precisa.

En la figura II.5 se muestra la comparación del modelo de Debye con datos experimentales de C_V para cuatro sólidos y puede apreciarse el excelente acuerdo obtenido con los valores de T_D listados.

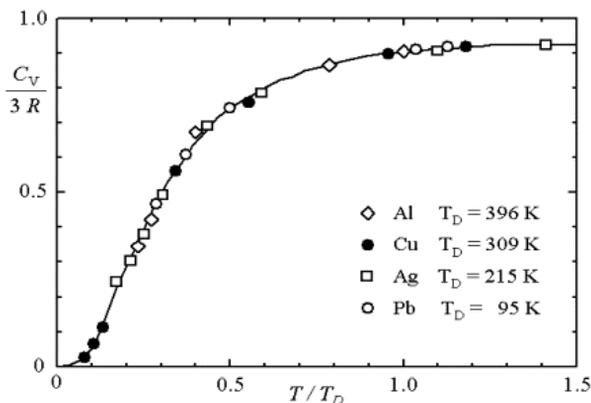


Figura II.5. Comparación de la capacidad calorífica del modelo de Debye con datos experimentales para cuatro sólidos diferentes.

6. Radiación electromagnética

Otro ejemplo que ilustra la sencillez y el poderío del formalismo canónico es el cálculo de la energía de la radiación electromagnética contenida en un volumen V limitado por paredes perfectamente conductoras, a temperatura T .

Una onda electromagnética está descrita por una ecuación que indica como varía el campo eléctrico, \vec{E} , en función de la posición en el espacio, \vec{r} , y el tiempo, t , de la forma

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{\sigma} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

la que satisface la ecuación de onda

$$\Delta^2 \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

con $k = \omega / c$. En la descripción cuántica esta onda representa un fotón de energía $\epsilon = \hbar\omega$ e impulso $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, de donde surge que $\vec{p} = \hbar\omega / c$.

Dado que una onda electromagnética en el vacío debe satisfacer la ecuación de Maxwell $\Delta \cdot \vec{E} = 0$, resulta que $\vec{k} \cdot \vec{E} = 0$, por lo que el vector $\vec{\sigma}$, denominado **vector de polarización**, es perpendicular a \vec{k} , es decir, \vec{E} oscila en un plano perpendicular a la dirección de propagación, por lo que para cada \vec{k} hay solamente dos componentes independientes de $\vec{\sigma}$ que deben ser especificados. En términos de fotones, para cada \vec{k} hay dos fotones posibles correspondientes a las dos direcciones de polarización del campo eléctrico.

Las ondas que van hacia un lado en el recinto interfieren con las que vuelven reflejadas por las paredes, formándose ondas estacionarias de la forma

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = 2\vec{\sigma} \operatorname{Im} \left\{ e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right\} \cos \omega t$$

Pero el campo eléctrico debe anularse sobre la superficie conductora del recinto de volumen V , lo que sólo ocurre para valores de

$$\vec{k} = (\pi / V^{1/3})(n_1, n_2, n_3)$$

siendo los n enteros positivos.

Por lo anterior, los posibles \vec{k} de esos modos de frecuencia $\omega(k)$ cumplen con la ecuación II.5.1. El problema es entonces similar al del modelo de Debye, con la diferencia principal de que ahora no existe una ω máxima. En efecto, en contraste con los modos vibracionales de un sólido en el que existe una longitud de onda mínima determinada por la distancia entre átomos, en la radiación electromagnética no hay un límite inferior para λ . Además, la relación de dispersión es lineal y existen dos modos transversales, ambos con velocidad c , por lo que –en analogía con II.5.3– la densidad de modos es:

$$D(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 \quad (\text{II.6.1})$$

Ahora, la ecuación II.5.6 sigue siendo válida:

$$F = k_B T \sum_{\text{modos}} \ln \left[1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right]$$

con lo que, pasando de la suma a una integral:

$$F = k_B T \int_0^\infty \ln \left[1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right] D(\omega) d\omega \quad (\text{II.6.2})$$

y, usando II.6.1,

$$F = \frac{V k_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}] d\omega \quad (\text{II.6.3})$$

De aquí, por la ecuación II.1.13:

$$U = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \omega^3 d\omega$$

y teniendo en cuenta que:

$$\int_0^\infty x^3 (e^x - 1)^{-1} dx = 3! \xi(4) = \pi^4 / 15$$

siendo ξ la función *zeta* de Riemann, definida por $\xi(s) = \sum_{k=1}^\infty k^{-s}$, obtenemos finalmente:

$$\boxed{U = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} V T^4} \quad (\text{II.6.4})$$

que se conoce como ***Ley de Stefan-Boltzmann***. La proporcionalidad de U con T^4 también se obtiene de la termodinámica, pero aquí hemos obtenido además el valor de la constante de proporcionalidad en términos de constantes fundamentales.

Es sencillo demostrar que la densidad de energía de la radiación electromagnética en un intervalo de frecuencias $(\omega, \omega + d\omega)$ viene dada por:

$$\left(\frac{U_\omega}{V} \right) d\omega = \left(\frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \right) (e^{\beta \hbar \omega} - 1)^{-1} d\omega \quad (\text{II.6.5})$$

que es la famosa **Ley de radiación de Planck**. Esta distribución de energía de radiación tiene un máximo en la frecuencia $\omega_{\max} = 2.82144 k_B T/\hbar$. La proporcionalidad de la frecuencia para la que la densidad de energía irradiada es máxima con la temperatura se conoce como **Ley de Wien**, que es de gran utilidad en astrofísica.

7. Gas ideal monoatómico en el límite clásico

Consideremos un gas ideal (es decir, no hay interacción entre las moléculas) monoatómico en un volumen V a temperatura T . Si además suponemos que la separación media entre partículas, \bar{R} , es mucho mayor que la longitud de onda de Broglie, λ , de manera que los modos colectivos del sistema son despreciables, entonces la energía total de N partículas será la suma de las energías de cada una de ellas y bastará con calcular z para una partícula (los límites de validez de esta *aproximación clásica* serán discutidos en los problemas).

Cuánticamente, una partícula en un volumen V está representada por una onda de longitud de onda λ cuyo vector de onda, \vec{k} , está relacionado con el momento \vec{p} por:

$$\hbar \vec{k} = \vec{p} \quad (\text{II.7.1})$$

Los modos permitidos cumplen con II.5.1 y por lo tanto, la densidad de frecuencias ω de los modos cumple con la ecuación II.5.2:

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} k^2(\omega) \frac{dk(\omega)}{d\omega}$$

Como la energía de la partícula es puramente cinética

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \quad (\text{II.7.2})$$

resulta (con la condición que: $k_B T \gg \Delta\varepsilon = \hbar\Delta\omega$):

$$z = \int e^{-\beta\varepsilon} D(\omega) d\omega$$

Reemplazando $D(\omega)$,

$$z = \int e^{-\beta\varepsilon(k)} \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

y usando II.7.1:

$$z = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} \int e^{-\beta\varepsilon(p)} V p^2 dp \quad (\text{II.7.3})$$

Poniendo $V = \int dx dy dz$ y pasando de $4\pi p^2 dp$ a $dp_x dp_y dp_z$, obtenemos finalmente:

$$z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta\varepsilon} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (\text{II.7.4})$$

Esta ecuación es *completamente general para una partícula clásica*, aún en el caso más general en que *su energía es función de las coordenadas y los momentos*: $\varepsilon = \varepsilon(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$. Intuitivamente puede ser comprendida considerando que, dado el principio de incertidumbre de Heisenberg, $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$ (y así para las otras componentes), el espacio de las fases continuo se ha discretizado en pequeñas celdas de volumen h^3 , de tal modo que en cada “celdita” puede haber un solo estado de la partícula (es decir, la *densidad clásica de estados* es $1/h^3$).

Reemplazando II.7.2 en II.7.4:

$$z = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m} dp_x dp_y dp_z$$

Haciendo un cambio de variables adecuado y teniendo en cuenta que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

obtenemos:

$$z = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \quad (\text{II.7.5})$$

Ahora, normalmente deberíamos calcular la función de partición para el gas compuesto por \mathcal{N} partículas como $\mathcal{Z} = z^{\mathcal{N}}$. Pero si hiciéramos eso, ¡encontraríamos una F que no es extensiva! Sin embargo, debemos considerar aquí que **las partículas son indistinguibles** (notemos que esta corrección es **externa** a la teoría clásica y se justificará cuando tratemos cuánticamente a las partículas, tomando luego el límite clásico, en el capítulo V), por lo tanto, cualquier permutación entre ellas no produce un nuevo estado del sistema, con lo cual:

$$\mathcal{Z} = \frac{z^{\mathcal{N}}}{\mathcal{N}!} \quad (\text{II.7.6})$$

De las dos últimas ecuaciones se obtiene la energía libre de Helmholtz como,

$$F = -\mathcal{N} k_B T \ln \left[\frac{V}{\mathcal{N}} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] - \mathcal{N} k_B T \quad (\text{II.7.7})$$

Además, como $U = \partial(\beta F)/\partial\beta$, tenemos la energía media:

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad (\text{II.7.8})$$

y, finalmente, utilizando las ecuaciones II.7.7 y II.7.8 en la expresión $S = k_B (\beta U - \beta F)$, obtenemos la entropía:

$$S = N k_B \left\{ \left[\frac{5}{2} - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{3\pi\hbar^2}{m} \right) \right] + \ln \left(\frac{U^{3/2} V}{N^{5/2}} \right) \right\} \quad (\text{II.7.9})$$

Notemos que la expresión de la energía media (II.7.8) es llamativamente simple. Como el gas ideal monoatómico considerado aquí tiene $3N$ grados de libertad asociados a las componentes p_x , p_y , p_z de cada partícula, variables que contribuyen *en forma cuadrática a la energía*, la ecuación II.7.8 nos dice que cada uno de esos grados de libertad aporta un término $\frac{1}{2}k_B T$ a la energía media. Este hecho forma parte de un resultado mucho más general que se conoce como **teorema de equipartición de la energía**, que veremos a continuación.

8. Teorema de equipartición de la energía

Supongamos un sistema que puede ser tratado en el límite clásico y consideremos un modo cualquiera del sistema asociado a una coordenada generalizada, q , y a su momento conjugado, p . Supongamos que ambos grados de libertad contribuyen en forma cuadrática a la energía del modo, es decir:

$$\varepsilon = a q^2 + b p^2 \quad (\text{II.8.1})$$

Entonces,

$$z \approx \iint \frac{dq dp}{h} e^{-\beta (a q^2 + b p^2)} \quad (\text{II.8.2})$$

e integrando tenemos:

$$z \approx \left(\frac{\pi k_B T}{\hbar a} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi k_B T}{\hbar b} \right)^{1/2} \quad (\text{II.8.3})$$

Si cualquiera de las dos constantes a o b fuese nula, la correspondiente integración daría una constante asociada con los límites de dicha integración (como el volumen V en pasar de II.7.4 a II.7.5).

Como cada factor en II.8.3 contribuye con $T^{1/2}$ a la función de partición, entonces contribuye un término $-\frac{1}{2} \mathcal{N} \ln T$ a βF y por lo tanto *contribuye un término $\frac{1}{2} N k_B T$ a la energía media*, y un término $\frac{1}{2} N k_B$ a la *capacidad calorífica*. Recalquemos que este teorema es aplicable en el ***límite clásico***.

9. Gas ideal poliatómico

Si tenemos un gas ideal compuesto por moléculas poliatómicas, además de grados de libertad traslacionales de cada molécula (que hemos tratado en la sección 7) existen *grados de libertad internos*: vibracionales, rotacionales, electrónicos y nucleares. Si suponemos que las colisiones entre moléculas no afectan los modos internos, entonces podemos poner:

$$z = z_t z_v z_r z_e z_n \quad (\text{II.9.1})$$

donde z_i está dada por la ecuación (II.7.5).

Entonces, la función de partición del gas de \mathcal{N} moléculas será:

$$\mathcal{Z} = \frac{z_i^{\mathcal{N}}}{\mathcal{N}!} \quad (\text{II.9.2})$$

Ahora discutiremos el tratamiento de los modos internos. Por simplicidad consideraremos el caso de *moléculas diatómicas*.

Modos vibracionales

Una molécula diatómica se comporta como un oscilador armónico con un único modo vibracional de frecuencia ω_0 y con una energía $\epsilon = (n + 1/2) \hbar\omega_0$ con n entero. Entonces:

$$z_v = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_0}}{1 - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_0}} \quad (\text{II.9.3})$$

Para una molécula que contiene átomos livianos –como H_2 – la frecuencia característica ω_0 es tal que $\hbar\omega_0 \approx 6300 \text{ K}$. Para moléculas que contienen átomos pesados –como Br_2 – $\hbar\omega_0 \approx 309 \text{ K}$. Esto da una idea del intervalo de variación de ω_0 .

En caso de cumplirse la condición de límite clásico para el gas (separación media entre partículas mucho mayor que la longitud de onda de de Broglie), como la energía de un oscilador armónico contiene dos términos cuadráticos ($\epsilon = p^2/2m + kx^2/2$), este modo contribuiría con un término $\mathcal{N}k_B T$ a la energía media del gas y con $\mathcal{N}k_B$ a la capacidad calorífica.

Modos rotacionales

Una molécula diatómica *heteronuclear* requiere dos coordenadas angulares para especificar su rotación como se observa en la figura II.6. Los niveles de energía rotacional vienen dados por:

$$\varepsilon_\ell = \ell (\ell + 1) \varepsilon_0 \quad ; \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

donde ℓ es el autovalor del momento angular y $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \hbar^2 / I^2$ (I es el momento de inercia).

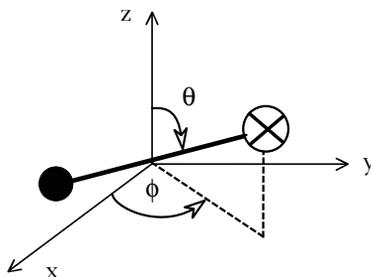


Figura II.6. Representación en el espacio de una molécula diatómica heteronuclear.

Sin embargo, para cada valor de ℓ , su componente z puede tomar los siguientes valores: $\ell_z = -\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$ y todos estos estados tienen la misma energía ε_ℓ . Es decir, cada nivel de energía tiene una degeneración $(2\ell + 1)$, por lo tanto:

$$z_\ell = \sum_{\ell_z = -\ell}^{\ell} (2\ell + 1) e^{-\beta \ell(\ell+1)\varepsilon_0} \quad (\text{II.9.4})$$

En el caso en que $k_B T \gg \varepsilon_0$, la suma puede reemplazarse por una integral. Como $(2\ell + 1)$ es la derivada de $\ell(\ell + 1) = x$, tenemos:

$$z_r \approx \int_0^\infty e^{-\beta \epsilon_0 x} dx = \frac{k_B T}{\epsilon_0} \quad (\text{II.9.5})$$

Si $k_B T$ es menor, o del orden de ϵ_0 , una forma práctica de calcular z_r podría ser: calcular explícitamente algunos términos de la serie hasta un ℓ' tal que $\ell'(\ell' + 1) \gg k_B T$ y luego integrar desde ℓ' hasta infinito.

Para una molécula diatómica típica –como HCl– $\epsilon_0 \approx 2 \times 10^{-2} \mathcal{J}$ y la separación típica entre niveles de energía es: $\Delta \epsilon_r \approx \epsilon_0 \approx k_B \times 15 \text{ K}$.

En caso que pueda aplicársele al gas el límite clásico, entonces z_r contribuye con un término $\mathcal{N}k_B T$ a la energía media del gas. Esto era de esperarse también por el teorema de equipartición de la energía, ya que las dos coordenadas angulares contribuyen con dos términos cuadráticos a la energía rotacional de la molécula:

$$\epsilon_r = \frac{1}{2} I \left(\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2 \right)$$

puesto que, en término de los momentos generalizados:

$$p_\theta = \frac{\partial \epsilon_r}{\partial \dot{\theta}} = I \dot{\theta}$$

y

$$p_\phi = \frac{\partial \epsilon_r}{\partial \dot{\phi}} = I \sin^2 \theta \dot{\phi}$$

la energía queda expresada como:

$$\epsilon_r = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right)$$

Recalamos que el análisis efectuado vale para moléculas diatómicas **heteronucleares**.

En el caso de moléculas diatómicas **homonucleares**, como O_2 o H_2 , la función de onda rotacional debe obedecer condiciones cuánticas de simetría, de modo tal que sólo los ℓ pares o los ℓ impares, dependiendo de la estructura atómica, están permitidos en la suma en z_r . A altas temperaturas esto

simplemente resulta en un factor $\left(\frac{1}{2}\right)$ en z_r .

Modos electrónicos y nucleares

Las contribuciones electrónicas y nucleares pueden calcularse en forma similar, sobre la base de los niveles de energía atómicos y nucleares de cada átomo que compone la molécula. Generalmente sólo el nivel más bajo contribuye en forma significativa a z_e y z_n . Cada uno de estos factores simplemente contribuye entonces a la energía libre de Helmholtz con un término $Nk_B T \ln g$, donde g es la multiplicidad del estado fundamental.

Conclusiones

- La distribución de probabilidades de los estados de un sistema en contacto con un baño térmico está dada por la distribución canónica: $f_j = e^{-\beta E_j} / \mathcal{Z}$.
- El potencial termodinámico fundamental del sistema es la energía libre de Helmholtz: $F = U - TS = -k_B T \ln \mathcal{Z}$.
- F provee la relación entre las propiedades microscópicas y los observables termodinámicos macroscópicos.
- La aproximación al equilibrio del sistema está caracterizada por: $\Delta F \leq 0$ y el equilibrio por: $F = \text{mínimo}$.

- La formulación canónica puede aplicarse a sistemas no macroscópicos, en particular a una sola partícula.
- La factorizabilidad de \mathcal{Z} según diferentes grados de libertad no interactivos, que contribuyen aditivamente a la energía del sistema es una poderosa herramienta para el cálculo de \mathcal{Z} .

Bibliografía recomendada

Para profundizar sobre la distribución canónica y sus aplicaciones, véanse las referencias 12 y 13; para el modelo de Debye, las referencias 12 y 14; para el gas ideal poliatómico, la referencia 14.

Problemas

II.1. Demuestre que: $S = -\partial F / \partial T$.

II.2. Muestre que la presión P de un sistema en equilibrio con un reservorio térmico es: $P = \beta^{-1} (\partial \ln \zeta / \partial V)$.

II.3. Muestre que el calor específico de un sistema en equilibrio con un reservorio térmico puede escribirse como: $C_V = N^{-1} k_B \beta^2 (\partial^2 \ln \zeta / \partial^2 \beta^2)$.

II.4. Suponga una aleación binaria compuesta por N_A átomos de tipo A y N_B átomos del tipo B . Los A pueden estar en el estado fundamental o en el primer estado excitado que tiene energía E . Los B pueden estar en el estado fundamental o en el primer estado excitado que tiene energía $2E$. En ambos casos los demás estados energéticos están muy altos y son despreciables a temperatura ambiente. Encuentre el potencial de Helmholtz y a partir de ahí el calor específico del sistema.

II.5. Una sal paramagnética contiene 1 mol de iones no interactuantes con momento magnético igual a 1 magnetón de Bohr, μ_B . Se aplica un campo magnético H en una cierta dirección y los estados permitidos de cada momento magnético son paralelo o antiparalelo al campo.

$$(\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ Joule / Tesla})$$

a) Si el sistema se mantiene a una temperatura de 4 K y se aumenta el campo H desde 1 Tesla a 10 Tesla, ¿cuál es el calor transferido desde el reservorio térmico?

- b) Si ahora se aísla térmicamente el sistema y se disminuye H desde 10 Tesla a 1 Tesla, ¿cuál es la temperatura final del sistema? Este proceso se conoce como “enfriamiento por desmagnetización adiabática”.

II.6. Se tiene un átomo con niveles de energía $0, E_1, E_2, E_3,$ etc. con degeneración $1, 2, 2, 1, \dots$. La probabilidad de ocupación de niveles superiores es despreciable a temperaturas ordinarias. Se supone que el átomo está en un campo de radiación a temperatura T .

Encuentre la dispersión en la energía del átomo y la probabilidad de ocupación de cada nivel a temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$), si las energías valen:

$$\frac{E_1}{k_B} = 200 \text{ K} \quad ; \quad \frac{E_2}{k_B} = 300 \text{ K} \quad ; \quad \frac{E_3}{k_B} = 400 \text{ K}$$

II.7. Considere un átomo de hidrógeno en equilibrio con un campo de radiación a temperatura T . El átomo puede estar en el estado fundamental $1s$ que es doble o en el estado p que es óctuplo. Suponiendo que la probabilidad de estar en los demás estados es despreciable, encuentre la probabilidad de que el átomo se encuentre en un estado p .

II.8. Considere el modelo del polímero discutido en el capítulo I. Calcule la función de partición de un monómero y a partir de allí obtenga la energía libre de Helmholtz. Obtenga la probabilidad de que un monómero esté en la dirección positiva; encuentre también la longitud media de la cadena y su energía media. Verifique que los resultados coinciden con los hallados en el caso del microcanónico.

II.9. Obtenga la ecuación II.5.2 para la densidad de modos y discuta su generalidad.

II.10. Calcule la energía media de un sólido cristalino en el modelo de Debye y de allí obtenga la ecuación II.5.7.

II.11. Muestre que la densidad de energía (energía por unidad de volumen) de la radiación electromagnética en el intervalo de frecuencias ω a $\omega + d\omega$ obedece a la **Ley de radiación de Plank**:

$$(U_\omega / V) d\omega = (\hbar\omega^3 / \pi^2 c^3) [\exp(\beta\hbar\omega) - 1]^{-1} d\omega$$

y que a alta temperatura ($k_B T \gg \hbar\omega$) ésta se reduce a la **Ley de Rayleigh-Jeans**:

$$(U_\omega / V) d\omega = (\omega^2 / \pi^2 c^3) k_B T d\omega$$

II.12. Considere que el número de fotones por unidad de volumen en el intervalo de frecuencias ω a $\omega + d\omega$ es: $(N_\omega/V)d\omega = (U_\omega/V)(d\omega/\hbar\omega)$.

- a) Calcule el número total de fotones por unidad de volumen.
- b) Muestre que la energía media por fotón es aproximadamente $2.2 k_B T$.

II.13. Sea μ_B el magnetón de Bohr: Demuestre que la función de partición de un electrón de un gas de electrones colocado en un campo magnético H es:

$$\zeta = 2 \cosh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right).$$

Calcule la energía magnética de un gas de electrones en dicho campo magnético. Muestre luego que dichos electrones dan origen a una magnetización que viene dada por:

$$M = n\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B H}{k_B T}\right), \text{ siendo } n \text{ el número de electrones por}$$

unidad de volumen.

Hallar los límites de la función de partición y de la magnetización para temperaturas muy altas y muy bajas.

II.14. Una muestra de petróleo se coloca en un campo magnético H . Los protones tienen espín $1/2$ y momento magnético μ . Se aplica un campo de radio frecuencia y ese campo puede inducir transiciones entre los dos estados posibles de polarización de los protones si la frecuencia ν cumple con la relación de Bohr: $h\nu = 2\mu H$. La potencia absorbida del campo de radiación es entonces proporcional a la diferencia entre el número de núcleos entre un estado y el otro. Suponiendo que los protones están en equilibrio térmico a temperatura T , indique cuál es la dependencia de la potencia absorbida con T .

II.15. Considere una partícula de masa m en un volumen cúbico V . Muestre que la separación de niveles sucesivos de energía es $\Delta E \approx \pi\hbar^2/2mV^{2/3}$.

- a) Evalúe ΔE para átomos de helio en un volumen $V = 1 \text{ m}^3$.
- b) Muestre que, para temperaturas mayores que 10^{-8} K , la suma cuántica en la función de partición puede aproximarse por una integral.

II.16. Dado un gas ideal calcule la energía más probable y la velocidad más probable. Muestre que esta última conduce a

una energía que es diferente de la más probable. Discuta el resultado.

II.17.

- a) Demuestre que la longitud de onda de de Broglie de una partícula de masa m que se mueve con la velocidad más probable de una distribución Maxwelliana es:

$$\lambda \gg \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$$

- b) Calcule la longitud de onda de de Broglie para un neutrón que se mueve con la velocidad más probable a 20 °C.
c) Compare el valor anterior con la distancia interatómica típica en un sólido. Discuta el resultado.

II.18.

- a) Muestre que la condición de validez del tratamiento clásico de un gas ideal, $R \gg \lambda$, donde R es la separación media entre partículas, equivale a la condición:

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$$

- b) Muestre que la condición: $R \gg \lambda$ es una consecuencia del principio de incertidumbre de Heisenberg.

II.19. Obtenga la ecuación de estado de un gas ideal:

$$P V = N k_B T$$

II.20. Considere un gas ideal de moléculas diatómicas heteronucleares. Cada molécula posee un momento dipolar eléctrico μ . Si el gas está inmerso en un campo eléctrico uniforme $\vec{E} = \varepsilon \hat{z}$, cada molécula tendrá, adicionalmente a la energía debida a los demás grados de libertad, una energía potencial $V = -\mu\varepsilon \cos \theta$ (θ es la orientación del dipolo respecto al eje z).

- a) Obtenga la función de partición del gas, F y U . ¿Cuál es la contribución a U del momento magnético?
- b) Obtenga la constante dieléctrica del gas.

III. CONJUNTOS CANÓNICOS GENERALIZADOS

1. Potenciales termodinámicos

La energía interna U de un sistema cerrado se refiere a la energía de movimiento de las partículas que lo componen y a las interacciones entre ellas. Si el sistema interactúa con fuerzas externas, podremos introducir diferentes potenciales termodinámicos de acuerdo con diferentes tipos de fuerzas que se consideren. Ilustraremos esto a través de ejemplos.

Ejemplo 1. Barra metálica sometida a la acción de un peso

Consideremos una barra metálica sometida a la acción de un peso que produce una fuerza: $f = Mg$, como se muestra en la figura III.1. Sea X_0 la longitud de la barra sin estirar.

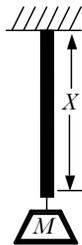


Figura III.1. Esquema de una barra metálica sometida a la acción de un peso.

La energía interna de la barra es:

$$U(S, X) = U(S, X_0) + \frac{1}{2} \kappa(S) (X - X_0)^2 \quad (\text{III.1.1})$$

donde S es la entropía y $\kappa(S)$ el coeficiente elástico adiabático de la barra.

En equilibrio la fuerza externa está balanceada por la tensión interna de la barra,

$$f = \kappa(S) (X - X_0) = \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_S \quad (\text{III.1.2})$$

ésta es una forma de expresar la condición de equilibrio.

Si definimos un potencial termodinámico que incluya la energía potencial del peso:

$$\begin{aligned} H(S, X) &= U(S, X) - M g X \\ &= U(S, X) - f X \end{aligned} \quad (\text{III.1.3})$$

entonces la condición de equilibrio queda expresada en la forma más simple:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial X} \right)_S = 0 \quad (\text{III.1.4})$$

El potencial termodinámico H que toma en cuenta el trabajo realizado por la fuerza f sobre la coordenada espacial X , se denomina **entalpía**, y la condición $H = \text{mínimo}$ es la condición de equilibrio (así como $U = \text{mínimo}$ sería la condición de equilibrio si no existiera f).

Ahora consideremos que la barra está inmersa en el aire, que actúa como un reservorio térmico a temperatura T que

intercambia calor con la barra en una cantidad $Q = T \Delta S$. Entonces podemos definir un potencial termodinámico:

$$F(S, X) = U(S, X) - TS \quad (\text{III.1.5})$$

que es justamente la **energía libre de Helmholtz** introducida en el capítulo II.

En equilibrio, la temperatura de la barra $\partial U / \partial S$ es igual a la del reservorio T , entonces: $(\partial U / \partial S)_x = T$ y

$$\left(\frac{\partial F}{\partial S} \right)_x = 0 \quad (\text{III.1.6})$$

es decir, $F = \text{mínimo}$ caracteriza el equilibrio (como ya vimos en el capítulo II). Notemos que T y S juegan en III.1.5 un papel análogo al de f y X en III.1.3.

Por supuesto, si consideramos los efectos conjuntos del aire y del peso sobre la barra, podemos definir un nuevo potencial termodinámico:

$$G(S, X) = U(S, X) - TS - fX \quad (\text{III.1.7})$$

que se conoce como **energía libre de Gibbs**. Como veremos más adelante $G = \text{mínimo}$, caracteriza el estado de equilibrio.

Los potenciales termodinámicos H , F y G corresponden a tensión constante, a temperatura constante, y a tensión y temperatura constantes, respectivamente.

Ejemplo 2. Compresión de un gas a temperatura constante

Consideremos un gas en un recipiente de sección transversal A y altura X al que se le aplica una fuerza f a través de un pistón móvil, como se representa en la figura III.2.

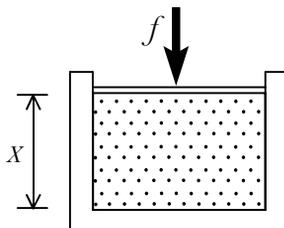


Figura III.2. Gas en un recipiente al que se le aplica una fuerza a través de un pistón móvil.

Siguiendo la línea de razonamiento del ejemplo anterior, podemos definir los potenciales termodinámicos ya conocidos:

$$H = U + f X$$

o, en función de la presión p ,

$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

$$G = U + pV - TS$$

Sin embargo, si el sistema está en contacto con un reservorio térmico y de partículas, de manera que el gas puede intercambiar no sólo calor sino partículas (por ejemplo a través de un agujero en el pistón), *el pasaje de ΔN partículas del reservorio al sistema implica la realización de un trabajo:*

$$W = \mu \Delta N \quad (\text{III.1.8})$$

donde μ –que se denomina **potencial químico**– es la fuerza generalizada correspondiente a la variable \mathcal{N} .

Entonces podemos definir un nuevo potencial termodinámico denominado *gran potencial*:

$$\psi = U - \mu\mathcal{N} - TS \quad (\text{III.1.9})$$

y como veremos más adelante, $\psi = \text{mínimo}$, caracteriza el equilibrio para un sistema en contacto con un reservorio térmico ($T = \text{constante}$) y de partículas ($\mu = \text{constante}$).

Expresiones diferenciales

Los diferenciales de los potenciales termodinámicos adoptan formas especiales que pueden obtenerse fácilmente. Por ejemplo, de III.1.3:

$$dH = dU - f dX - X df$$

Pero, $dU = T dS + f dX$, por lo tanto:

$$dH = T dS - X df \quad (\text{III.1.10})$$

De la misma manera, a partir de III.1.5:

$$dF = -S dT + f dX \quad (\text{III.1.11})$$

La ecuación III.1.10 nos dice que $H = H(S, f)$ y que $(-X)$ es la fuerza generalizada correspondiente a la coordenada generalizada f . Del mismo modo, la ecuación III.1.11 expresa que $F = F(T, X)$ y que $(-S)$ es la fuerza generalizada correspondiente a la coordenada generalizada T .

En las tablas III.1 y III.2 se presentan los diferenciales de todos los potenciales termodinámicos en su forma más general, que junto a las relaciones que se obtienen de sus derivadas parciales, constituyen un conjunto de gran utilidad para realizar cálculos.

En el capítulo II hemos estudiado el conjunto canónico (sistema en contacto con un reservorio térmico), caracterizado por el potencial termodinámico F (T , V y N constantes). Ahora introduciremos conjuntos estadísticos más generales, caracterizados por los potenciales termodinámicos Ψ y G .

Tabla III.1. Diferenciales de los potenciales termodinámicos

Potencial	Definición	Diferencial
U	U	$dU = T dS - p dV + \mu dN$
H	$U + pV$	$dH = T dS + V dp + \mu dN$
F	$U - TS$	$dF = -S dT - p dV + \mu dN$
G	$U - TS + pV$	$dG = -S dT + V dp + \mu dN$
Ψ	$U - TS - \mu N$	$d\Psi = -S dT - p dV - N d\mu$

Tabla III.2. Derivadas parciales de los potenciales termodinámicos

$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$	$N = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \right)_{T, V}$
$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N}$	$T = p \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{U, N}$
$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p}$	$p = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_{T, \mu}$

2. Conjunto macrocanónico

Consideremos un sistema A de volumen V en contacto con un reservorio térmico A' ($T = \text{constante}$) y de partículas ($\mu = \text{constante}$), como se muestra en la figura III.3. El sistema $A^* = A + A'$ es un sistema aislado al que puede aplicársele el postulado fundamental de equiprobabilidad de los estados accesibles.

Dado que A puede intercambiar energía y partículas con A' , la probabilidad de encontrar en A una configuración particular j con energía E_j y número de partículas N_j es:

$$f_j = \frac{\Omega_{A'}(E_{tot} - E_j, N_{tot} - N_j)}{\Omega_{A^*}(E_{tot}, N_{tot})} \quad (\text{III.2.1})$$

que, expresada en términos de entropía, da:

$$f_j = \exp\left\{\frac{1}{k_B} \left[S_{A'}(E_{tot} - E_j, N_{tot} - N_j) - S_{A^*}(E_{tot}, N_{tot}) \right]\right\} \quad (\text{III.2.2})$$

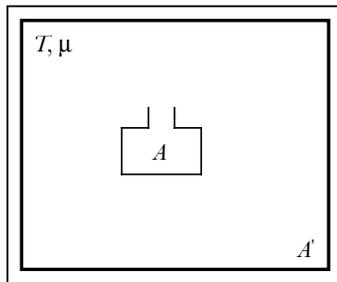


Figura III.3. Sistema en contacto con un reservorio térmico y de partículas.

Si U y N son los valores medios de energía y número de partículas de A , entonces:

$$S_{A^*}(E_{tot}, N_{tot}) = S(U, N) + S_{A'}(E_{tot} - U, N_{tot} - N)$$

Expandiendo S_A alrededor del valor de equilibrio, $(E_{tot} - U)$ y $(N_{tot} - N)$, obtenemos:

$$S_{A'}(E_{tot} - E_j, N_{tot} - N_j) = S_{A'}(E_{tot} - U + U - E_j, N_{tot} - N + N - N_j) \\ = S_{A'}(E_{tot} - U, N_{tot} - N) + \frac{U - E_j}{T} + (N - N_j) \frac{\partial S}{\partial N}$$

Pero, de la tabla III.1, $\partial S / \partial N = \mu/T$, además no hay más términos en la expansión, dado que $T = \text{constante}$ y $\mu = \text{constante}$.

Si se reemplaza todo en la ecuación III.2.2 y se introduce el gran potencial termodinámico $\Psi = U - TS - \mu N$, resulta:

$$f_j = e^{\beta\Psi} e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} \quad (\text{III.2.3})$$

Aplicando a f_j la condición de normalización $\sum_j f_j = 1$ y definiendo la **función de partición macrocanónica** (o **gran función de partición**):

$$\Xi = \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} \quad (\text{III.2.4})$$

tenemos:

$$\Psi = - \frac{1}{\beta} \ln \Xi \quad (\text{III.2.5})$$

$$f_j = \frac{e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\Xi} \quad (\text{III.2.6})$$

Las ecuaciones III.2.4 a III.2.6 determinan el formalismo macrocanónico (o gran canónico) que, como veremos en un ejemplo de aplicación, resulta muy ventajoso para el estudio de sistemas en contacto con un reservorio térmico y de partículas, a V , T y μ constantes.

Una identidad de gran utilidad, que resulta inmediatamente de esas ecuaciones, es:

$$U = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\beta, \mu} = \left(\frac{\partial (\beta \Psi)}{\partial \beta} \right)_{\beta, \mu} \quad (\text{III.2.7})$$

3. Condición de equilibrio en el conjunto macrocanónico

Siendo A^* en un sistema aislado:

$$\Delta S_{A^*} = \Delta S + \Delta S_{A'} \geq 0 \quad (\text{III.3.1})$$

Por el primer principio, A absorbe un calor:

$$\Delta Q = \Delta U + p \Delta V - \mu \Delta N = \Delta U - \mu \Delta N$$

Entonces,

$$\begin{aligned} \Delta S_{A'} &= \Delta S - \frac{Q}{T} = \frac{T \Delta S - \Delta U + \mu \Delta N}{T} \\ &= - \frac{\Delta \Psi}{T} \geq 0 \end{aligned}$$

y de aquí:

$$\boxed{\Delta \Psi \leq 0} \quad (\text{III.3.2})$$

caracteriza la aproximación al equilibrio, y:

$$\boxed{\Psi = \text{mínimo}} \quad (\text{III.3.3})$$

caracteriza el propio estado de equilibrio a V , T y μ constantes.

4. Aplicación del formalismo macrocanónico. Adsorción

El fenómeno de la adsorción de moléculas de un gas sobre la superficie de un sólido provee un ejemplo típico de aplicación del formalismo macrocanónico.

Toda superficie, debido a energías de interacción no compensadas entre las partículas del material, provee un **potencial adsortivo** que produce el fenómeno de **adsorción**, es decir, toda partícula (por ejemplo las moléculas de un gas) que se acerque suficientemente a la superficie queda atrapada durante algún tiempo en un estado ligado a la superficie.

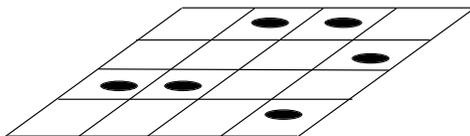


Figura III.4. Representación de una superficie como una red de sitios adsorptivos, en los que se adsorben moléculas de un gas (círculos oscuros).

Es bastante común que el potencial adsorptivo presente mínimos pronunciados en los que las partículas se adsorben en forma preferencial; esos mínimos se denominan **sitios adsorptivos**, como se ha esquematizado en la figura III.4.

Las partículas adsorbidas (fase adsorbida) están inmersas en una fase gas que funge de reservorio térmico y de partículas, a T y μ constantes (el sólido se considera inerte y sólo proporciona el potencial adsorptivo).

Consideraremos aquí dos modelos muy sencillos, en los que la energía adsorptiva es igual para todos los sitios y las interacciones entre partículas adsorbidas sobre distintos sitios son despreciables. Bajo estas condiciones es aplicable al formalismo macrocanónico la factorizabilidad de la gran función de partición.

Adsorción en monocapa: ecuación de Langmuir

En este modelo cada sitio puede tener como máximo una sola partícula adsorbida. Es decir, el número de ocupación de cualquier sitio puede ser $n = 0, 1$. Si la energía de adsorción de un sitio es ϵ , el sistema puede considerarse como formado por M sitios, cada uno de los cuales puede estar en dos estados: $n = 0$ con energía cero y $n = 1$ con energía ϵ .

Como los sitios adsorben independientemente unos de otros (no hay interacciones entre las partículas adsorbidas sobre distintos sitios):

$$\Xi = \mathfrak{D}^M \quad (\text{III.4.1})$$

donde \mathfrak{D} es la gran función de partición de un sitio y viene dada por:

$$\mathfrak{D} = 1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)} \quad (\text{III.4.2})$$

y usando la ecuación III.2.5 tenemos que:

$$\psi = \frac{M}{\beta} \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}] \quad (\text{III.4.3})$$

De aquí podemos calcular:

$$U = \left(\frac{\partial(\beta\psi)}{\partial\beta} \right)_{\beta\mu} = \frac{M\epsilon e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}$$

o bien:

$$\bar{\epsilon} = \frac{U}{M} = \epsilon \frac{e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}} \quad (\text{III.4.4})$$

El número medio de partículas adsorbidas se calcula, de acuerdo con la tabla III.2, como: $\mathcal{N} = -\partial\psi/\partial\mu$, y entonces,

$$\mathcal{N} = M \frac{e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}$$

es decir:

$$\theta = \frac{\mathcal{N}}{M} = \frac{e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}} \quad (\text{III.4.5})$$

La cantidad θ se denomina **cubrimiento** y la ecuación III.4.5 se llama **isoterma de adsorción de Langmuir**, que se representa en la figura III.5.

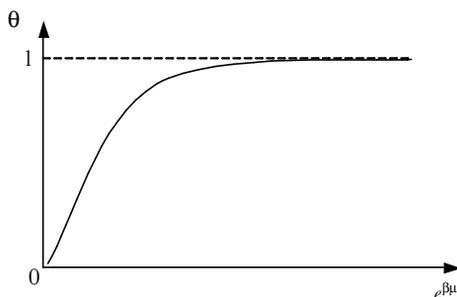


Figura III.5. Isoterma de Langmuir

Adsorción en multicapas: ecuación de BET

Supondremos ahora que cada sitio puede tener un número de ocupación $n = 0, 1, 2, \dots, m$, con energías $0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_m$, y que las partículas adsorbidas sobre un sitio no interactúan con las del otro sitio.

Nuevamente aquí vale $\Xi = \mathfrak{D}^M$, donde

$$\mathfrak{D} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)} + \dots + e^{-\beta(\epsilon_m - m\mu)}$$

por lo que tenemos:

$$\psi = -\frac{M}{\beta} \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)} + \dots + e^{-\beta(\epsilon_m - m\mu)} \right] \quad (\text{III.4.6})$$

de donde se obtiene fácilmente:

$$\bar{\epsilon} = \frac{U}{M} = \frac{\sum_{n=1}^m \epsilon_n e^{-\beta(\epsilon_n - n\mu)}}{\sum_{n=1}^m e^{-\beta(\epsilon_n - n\mu)}} \quad (\text{III.4.7})$$

$$\theta = \frac{N}{M} = \frac{\sum_{n=1}^m n e^{-\beta(\epsilon_n - n\mu)}}{\sum_{n=1}^m e^{-\beta(\epsilon_n - n\mu)}} \quad (\text{III.4.8})$$

Las dificultades de cálculo se reducen bastante con las suposiciones adicionales:

- a) el número de capas adsorbidas sobre un sitio no está limitado, es decir, $m \rightarrow \infty$;
- b) solo existen dos valores diferentes de la energía de adsorción, la de la primera capa $\epsilon_1 = \epsilon$ y la de cada una de las capas sucesivas que se toma como $\epsilon_L =$ energía de adsorción de una molécula del gas sobre la superficie de su líquido, de tal modo que $\epsilon_2 = \epsilon + \epsilon_L, \dots, \epsilon_n = \epsilon + (n - 1)\epsilon_L$.

Con esto y definiendo:

$$\left. \begin{aligned} x &= e^{-\beta(\epsilon_L - \mu)} \\ C &= e^{\beta(\epsilon_L - \epsilon)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.4.9})$$

se obtiene la isoterma de adsorción:

$$\theta = \frac{C x}{(1 - x + C x)(1 - x)} \quad (\text{III.4.10})$$

conocida como **ecuación de BET** (por Brunauer, Emmett y Teller). El comportamiento de esta isoterma se muestra en la figura III.6, donde la formación de “rodilla” indica que –en promedio– se ha completado una monocapa.

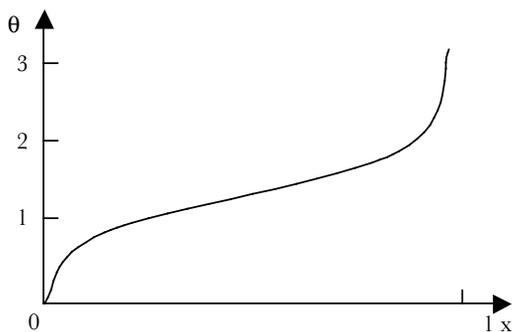


Figura III.6. Isoterma de adsorción dada por la ecuación de BET.

Las ecuaciones de Langmuir y BET, a pesar de surgir de modelos extremadamente simplificados, han dado excelentes resultados en el análisis de la adsorción de gases en superficies sólidas, en monocapa y en multicapas respectivamente. El hecho de haberlas obtenido en forma tan directa como la que hemos mostrado, reafirma la efectividad del formalismo macrocanónico para este tipo de sistemas.

5. Conjunto de Gibbs

Consideremos ahora un sistema A en contacto con un reservorio A' de *temperatura y presión constantes*. Esto puede lograrse, por ejemplo, con un émbolo libre entre A y A' . El sistema total $A^* = A + A'$ es un sistema aislado con estados equiprobables.

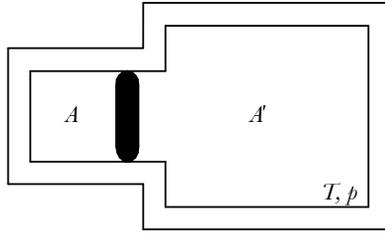


Figura III.7. Esquema de un sistema A en contacto con un reservorio A' de temperatura y presión constantes.

Dado que A puede intercambiar energía y volumen con A' , la probabilidad de encontrar a A en una configuración particular j con energía E_j y volumen V_j es:

$$f_j = \frac{\Omega_{A'}(E_{tot} - E_j, V_{tot} - V_j)}{\Omega_{A^*}(E_{tot}, V_{tot})} \quad (\text{III.5.1})$$

o, en términos de entropía:

$$f_j = \exp \left\{ \frac{1}{k_B} \left[S_{A'}(E_{tot} - E_j, V_{tot} - V_j) - S_{A^*}(E_{tot}, V_{tot}) \right] \right\} \quad (\text{III.5.2})$$

Ahora:

$$S_{A^*}(E_{tot}, V_{tot}) = S(U, V) + S_{A'}(E_{tot} - U, V_{tot} - V)$$

y expandiendo alrededor de los valores medios U y V ,

$$\begin{aligned} S_{A'}(E_{tot} - E_j, V_{tot} - V_j) &= S_{A'}(E_{tot} - U + U - E_j, V_{tot} - V + V - V_j) \\ &= S_{A'}(E_{tot} - U, V_{tot} - V) + \frac{U - E_j}{T} + (V - V_j) \frac{\partial S_{A'}}{\partial V} \end{aligned}$$

Pero, de la tabla III.2:

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S_A}{\partial V}$$

y además no existen más términos en la expresión porque T y p son constantes. Con ello, e introduciendo el potencial termodinámico $G = U - TS + pV$ (**energía libre de Gibbs**), resulta:

$$f_j = e^{\beta G} e^{-\beta H_j} \quad (\text{III.5.3})$$

donde $H_j = E_j + pV_j$ es la **entalpía** de la configuración j .

Aplicando la condición de normalización $\sum_j f_j = 1$ y definiendo la **función de partición canónica de Gibbs**:

$$\Gamma = \sum_j e^{-\beta H_j} \quad (\text{III.5.4})$$

tenemos:

$$G = -\frac{1}{\beta} \ln \Gamma \quad (\text{III.5.5})$$

$$f_j = \frac{e^{-\beta H_j}}{\Gamma} \quad (\text{III.5.6})$$

Estas tres ecuaciones constituyen el **formalismo canónico de Gibbs** para *sistemas con T , p y N constantes*.

Una relación muy útil, que surge inmediatamente de ellas, es:

$$V = - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (\text{III.5.7})$$

ya reportada en la tabla III.2.

6. Condición de equilibrio en el conjunto de Gibbs

Dado que el sistema A^* es aislado:

$$\Delta S_{A^*} = \Delta S + \Delta S_{A'} \geq 0 \quad (\text{III.6.1})$$

Si A absorbe de A' un calor Q , por la primera ley tenemos que: $Q = \Delta U + p\Delta V$, con lo que la ecuación III.6.1 da:

$$\begin{aligned} \Delta S_{A^*} &= \Delta S - \frac{Q}{T} \\ &= \frac{1}{T} [\Delta (TS - U - pV)] \\ &= -\frac{\Delta G}{T} \geq 0 \end{aligned}$$

De aquí concluimos que en un sistema en contacto con un reservorio térmico y de presión, a T , p y N **constant**es, la aproximación al equilibrio está dada por:

$$\boxed{\Delta G \leq 0} \quad (\text{III.6.2})$$

y el estado de equilibrio por:

$$\boxed{G = \text{mínimo}} \quad (\text{III.6.3})$$

7. Aplicación del formalismo de Gibbs. Sistema unidimensional no ideal

La introducción de interacciones entre las partículas de un sistema complica enormemente el cálculo de la función de partición a tal punto que en muy pocos casos es posible obtener una solución analítica. Trataremos uno de esos casos para ilustrar el formalismo de Gibbs.

Sea un sistema de partículas distribuidas sobre el eje x en las posiciones $x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_N$. Si fijamos x_0 como el origen del eje x , el “volumen” del sistema es x_N .

Las partículas interactúan a través de un potencial $U(y)$, como el de la figura, siendo y la distancia entre dos partículas cualesquiera. La energía del sistema es:

$$E = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(x_i - x_{i-1}) \right] \quad (\text{III.7.1})$$

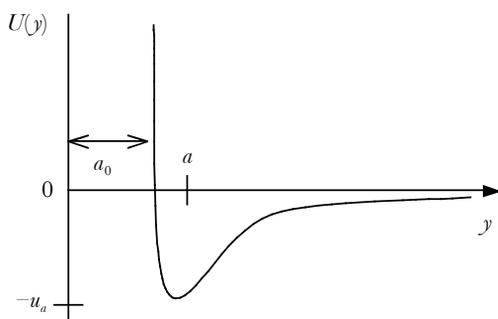


Figura III.8. Representación del potencial $U(y)$ con el que interactúan las partículas entre sí.

Dado que las coordenadas de momento y posición actúan en términos aditivos, la función de partición de Gibbs en el límite clásico puede expresarse como:

$$\begin{aligned}
\Gamma &= \sum_j e^{-\beta(E_j + P V_j)} \\
&= \left\{ \frac{1}{h^N} \int \prod_{i=1}^n e^{-\beta p_i^2 / 2m} dp_i \right\} \\
&\times \left\{ \int_0^\infty dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \dots \int_0^{x_2} dx_1 e^{-\beta \left[\sum_{i=1}^N U(x_i - x_{i-1}) + P x_N \right]} \right\} \quad (\text{III.7.2})
\end{aligned}$$

donde P es la presión.

Realizando el cambio de variables $y_i = x_i - x_{i-1}$ (con $i = 1, \dots, N$) y, teniendo en cuenta que el primer factor en la ecuación III.7.2 da simplemente $1/\Lambda^N$, donde:

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2} \quad (\text{III.7.3})$$

resulta:

$$\Gamma = \frac{1}{\Lambda^N} \xi^N \quad (\text{III.7.4})$$

$$G = -\frac{1}{\beta} N \ln \left(\frac{\xi}{\Lambda} \right) \quad (\text{III.7.5})$$

donde:

$$\xi = \int_0^\infty e^{-\beta[U(y) + P y]} dy \quad (\text{III.7.6})$$

la que podrá evaluarse dada una expresión para $U(y)$. Independientemente de ello, analizaremos el comportamiento del sistema en dos situaciones límite.

Alta temperatura

Supongamos $u_a / k_B T \ll 1$. Entonces:

$$\xi \approx \int_{a_0}^{\infty} e^{-\beta P y} dy = e^{-\beta P a_0} / \beta P$$

y resulta:

$$G \approx -k_B T \mathcal{N} \ln \left\{ k_B T \frac{e^{-P a_0 / k_B T}}{\Lambda P} \right\} \quad (\text{III.7.7})$$

Usando la relación $V = (\partial G / \partial P)_T$, obtenemos de aquí la ecuación de estado:

$$P(V - a_0 \mathcal{N}) = \mathcal{N} k_B T \quad (\text{III.7.8})$$

Es decir, el sistema se comporta como un gas ideal con un volumen efectivo $(V - a_0 \mathcal{N})$. El volumen V está reducido por el *volumen excluido por partícula*, a_0 .

Baja temperatura

Supongamos ahora $u_a / k_B T \gg 1$, de manera que la principal contribución a la integral III.7.6 proviene de las vecindades del mínimo de la función $[U(y) + Py]$, que, si P no es muy grande, estará cercano a $y = a$.

Expandiendo $U(y) + Py$ alrededor de $y = a$ reteniendo términos de hasta tercer orden:

$$p V = -f = k_B T \ln \Xi \quad (\text{III.7.9})$$

$$U(y) \approx -u_a + \frac{1}{2} c (y - a)^2 - \frac{1}{6} c' (y - a)^3$$

El mínimo de $[U(y) + Py]$ ocurre en \bar{y} que satisface la condición $\partial U / \partial y = -P$, o sea:

$$\bar{y} \approx a - \frac{P}{c} + \frac{1}{2} \frac{c'}{c} \left(\frac{P}{c} \right)^2 \quad (\text{III.7.10})$$

Entonces la integral III.7.6 puede evaluarse en forma aproximada como:

$$\xi \approx \exp \left\{ -\beta [U(\bar{y}) + P\bar{y}] \right\} \left[\frac{2\pi}{\beta U''(\bar{y})} \right]^{1/2} \quad (\text{III.7.11})$$

donde:

$$U''(\bar{y}) \approx c + \frac{c'}{c} P$$

Sustituyendo estos resultados en III.7.4 y utilizando $V = \partial G / \partial P$, obtenemos:

$$V = \mathcal{N} \left[a - \frac{P}{c} - \frac{c'}{2c} \left(\frac{P}{c} \right)^2 + \frac{c'}{2c^2} k_B T \right] \quad (\text{III.7.12})$$

que describe el comportamiento de un *crystal unidimensional*, cuyo volumen a baja presión y baja temperatura es: $V \approx \mathcal{N}a$.

Notemos que si hubiésemos despreciado el término cúbico en la ecuación III.7.9, el potencial $U(y)$ sería el de un oscilador armónico y se perdería la variación de V con T ($c' = 0$), es decir **la expansión de un sólido con la temperatura es consecuencia del término anarmónico** (de hecho, notemos que tanto en el modelo de Einstein como en el de Debye, que no contienen términos anarmónicos, V no depende de T).

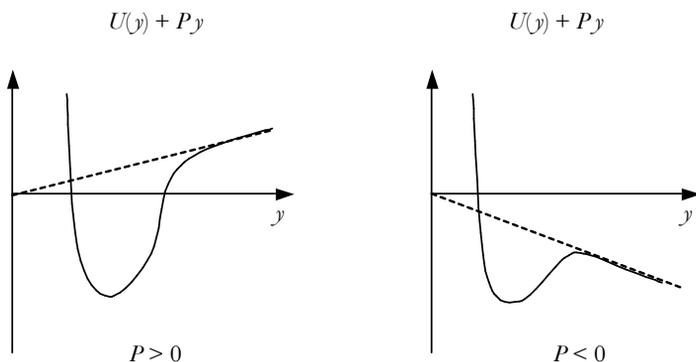


Figura III.9. Comportamiento de $[U(y) + Py]$ en función de y para $P > 0$ y para $P < 0$.

El resultado de baja temperatura, representado en la figura III.9, nos dice algo más:

- a) si $P > 0$, V permanece en la cercanía de $\mathcal{N}a$.
- b) si $P < 0$, hay un mínimo relativo (o ni siquiera eso si $|P|$ es suficientemente grande). El cristal está sometido a una tensión. Si uno o más de los y_i saltan fuera del mínimo relativo, el cristal se disgrega y la tensión desaparece.

Si bien el sistema unidimensional estudiado se comporta como un gas a alta temperatura y como un sólido a baja temperatura, la transición entre un estado y otro se realiza en forma continua de modo tal que **no existe** lo que se denomina una **transición de fase**. Este comportamiento continuo es común a todos los sistemas unidimensionales con **interacciones de corto alcance**.

Conclusiones

- El formalismo canónico puede generalizarse a otros conjuntos estadísticos, en particular el **conjunto macrocanónico** (o **gran canónico**), que representa a un sistema en contacto con un reservorio térmico y de partículas (V , T y μ constantes) y el **conjunto de Gibbs**, que representa a un sistema en contacto con un reservorio térmico y de presión (T , p y N constantes).
- A cada conjunto estadístico le corresponde un *potencial termodinámico*:

$$\begin{aligned}\Psi &= U - TS - \mu N \text{ en el macrocanónico} \\ G &= U - TS + pV \text{ en el de Gibbs}\end{aligned}$$

- La aproximación del sistema hacia el equilibrio está caracterizada por la disminución del potencial termodinámico correspondiente, y el estado de equilibrio por su valor mínimo.
- La relación potencial termodinámico \leftrightarrow función de partición, permite la obtención de los observables macroscópicos a partir de la descripción microscópica del sistema.

Bibliografía recomendada

Para profundizar sobre los diversos conjuntos canónicos y sus aplicaciones, véanse las referencias 10, 12 y 13 de la bibliografía general.

Problemas

III.1. Utilizando la expresión de dF de la tabla III.1 y los resultados para un gas ideal monoatómico del capítulo II, demuestre que el potencial químico de tal gas, despreciando grados de libertad internos, es:

$$\mu = \mu_0(T) + k_B T \ln p$$

donde $\mu_0(T) = -k_B T \ln [k_B T (2\pi m k_B T / h^2)^{3/2}]$.

III.2

a) El teorema de Euler para funciones homogéneas de orden n , es decir aquellas que cumplen con:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_N) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (1)$$

expresa que:

$$n f(x_1, x_2, \dots, x_N) = x_1 \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right) + x_2 \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right) + \dots + x_N \left(\frac{\partial f}{\partial x_N} \right) \quad (2)$$

Diferenciando 1 respecto de λ y poniendo $\lambda=1$, demuestre la validez de 2.

- b)** Discuta si el potencial termodinámico Ψ es una función homogénea del volumen V y de qué orden.
- c)** Utilizando la expresión $p = -(\partial\Psi / \partial V)_{T,\mu}$ de la tabla III.2, y los resultados de los incisos **a** y **b** demuestre que:

$$pV = -\Psi = k_B T \ln \Xi \quad (3)$$

III.3. Para un modelo de adsorción en superficies, en el que cada sitio puede tener un número de ocupación: 0, 1 y 2 con energías: 0, ϵ_1 y ϵ_2 , considere el número medio de moléculas adsorbidas por sitio $\langle n \rangle$ en el límite de $T \rightarrow 0$ para todas las combinaciones de signos y magnitudes relativas de $(\epsilon_1 - \mu_0)$ y $(\epsilon_2 - 2\mu_0)$, siendo μ_0 el potencial químico del gas a $T = 0$. Explique los resultados heurísticamente.

III.4. En el modelo de adsorción del problema III.3, suponga además que dos moléculas adsorbidas sobre un mismo sitio interactúan a través de un modo vibracional de frecuencia ω . Es decir, la energía para un sitio vacío es 0, la de un sitio con una molécula adsorbida es ϵ_1 y la de un sitio con dos moléculas adsorbidas es $\epsilon_2 + n'\hbar\omega$ ($n' = 0, 1, 2, \dots$). Calcule:

- a) La gran función de partición.
- b) El potencial ψ .
- c) El número medio de ocupación $\langle n \rangle$ obtenido directamente del inciso **a**.
- d) El número medio de ocupación $\langle n \rangle$ obtenido directamente del inciso **b**.
- e) La probabilidad de que el sistema esté en un estado $n = 2$, $n' = 3$.

III.5. Un sistema consiste en \mathcal{N} sitios y \mathcal{N} electrones. En un sitio determinado hay sólo un orbital accesible que puede estar ocupado por 0, 1 o 2 electrones. La energía del sitio es cero si está vacío o bien si sólo hay un electrón. Si hay dos, la energía es ϵ . Adicionalmente hay un campo magnético que actúa sólo sobre los espines de los electrones.

- a) Calcule el potencial químico en función de la temperatura y del campo magnético aplicado.
- b) Encuentre la capacidad calorífica del sistema.
- c) Determine la susceptibilidad magnética para campos pequeños.

III.6. Estudie, en el formalismo del gran canónico, las fluctuaciones en el número de partículas suponiendo que éstas son independientes, de tal forma que la distribución de probabilidad del número de partículas pueda ser aproximada por una distribución de Poisson.

- a) Muestre que:

$$\langle (\Delta \mathcal{N})^2 \rangle \cong \langle \mathcal{N} \rangle, \text{ donde } \Delta \mathcal{N} = \mathcal{N} - \langle \mathcal{N} \rangle$$

- b) Muestre que también puede escribirse:

$$\langle (\Delta \mathcal{N})^2 \rangle = \left(\frac{\partial \langle \mathcal{N} \rangle}{\partial \beta \mu} \right)_{\beta, \nu}$$

- c) De los resultados anteriores, muestre que para un gas de partículas no interactivas se tiene:

$$\left(\frac{\partial \beta \mu}{\partial \rho} \right) = \rho^{-1} \quad (\text{donde } \rho \text{ es la densidad})$$

- d) Finalmente muestre que un gas de partículas no interactuantes verifica la ecuación de los gases ideales.

III.7. Considere un gas ideal de moléculas de masa m , en un volumen de base A y altura z en el campo gravitatorio. Supo-

niendo que la temperatura T no varía con la altura, obtenga la expresión de la presión en función de la altura:

$$p(z) = p(0) e^{-\beta mgz}$$

conocida como “*ecuación barométrica*”.

III.8. Considere el problema de la banda polimérica del capítulo I desde el punto de vista del conjunto canónico de Gibbs (note que el peso aplicado juega el papel de un “reservorio de tensión”). Obtenga las ecuaciones fundamentales que describen el comportamiento del sistema.

IV. EQUILIBRIO ENTRE FASES Y ESPECIES QUÍMICAS

Una de las aplicaciones más importantes de la mecánica estadística es la predicción del comportamiento de **sistemas heterogéneos** (por ejemplo, una sustancia simple que coexiste en dos fases, o una mezcla de moléculas que reaccionan químicamente) sobre la base de parámetros microscópicos y éste es el objetivo del presente capítulo.

1. Equilibrio entre fases

Una sustancia simple puede existir en tres fases: gas, líquido o sólido.* Para cualquier par de fases los procesos moleculares hacen que, continuamente, pequeñas cantidades de sustancia de una fase se transformen en la otra, y viceversa.

Para establecer las condiciones de equilibrio entre dos fases, consideremos un sistema compuesto por las fases 1 y 2 (véase la figura IV.1) en contacto —a través de un pistón— con un reservorio a *temperatura* y *presión* constantes.

* El concepto de *fase* puede ser bastante más general refiriéndose, por ejemplo, al orden en la configuración de un sistema. El caso típico es el del ferromagnetismo en el que el material puede presentar una fase ferromagnética (ordenada) en la que los espines están paralelos entre sí, o una fase desordenada.

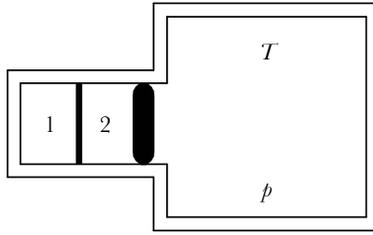


Figura IV.1. Sistema de dos fases (1 y 2) en contacto con un reservorio, a T y p constantes.

Sabemos que el sistema total estará en equilibrio si:

$$G(\mathcal{N}, T, p) = G_1(\mathcal{N}_1, T, p) + G_2(\mathcal{N}_2, T, p) = \text{mínimo} \quad (\text{IV.1.1})$$

donde N_i ($i = 1, 2$) es el número de moléculas en la fase “ i ”, siendo $\mathcal{N} = \mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2 = \text{constante}$.

Derivando esta ecuación respecto de N_1 , a T y p constantes, obtenemos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{N}_1} \right)_{T, p} &= \left(\frac{\partial G_1}{\partial \mathcal{N}_1} \right)_{T, p} + \left(\frac{\partial G_2}{\partial \mathcal{N}_1} \right)_{T, p} \\ &= \left(\frac{\partial G_1}{\partial \mathcal{N}_1} \right)_{T, p} - \left(\frac{\partial G_2}{\partial \mathcal{N}_2} \right)_{T, p} \\ &= \mu_1 - \mu_2 = 0 \end{aligned}$$

Es decir, ***las dos fases estarán en equilibrio si sus potenciales químicos son iguales:***

$$\boxed{\mu_1 = \mu_2} \quad (\text{IV.1.2})$$

El cálculo mecánico-estadístico de μ permitirá expresar esta condición en términos de parámetros moleculares, según el sistema particular que se considere.

Notemos que, como cada μ depende de T y p , tenemos en realidad una **curva de equilibrio** en el plano (p, T) caracterizada por la ecuación diferencial

$$d\mu_1(p, T) = d\mu_2(p, T) \quad (\text{IV.1.3})$$

que separa las fases 1 y 2. Sobre dicha curva las dos fases coexisten, como se muestra en la figura IV.2.

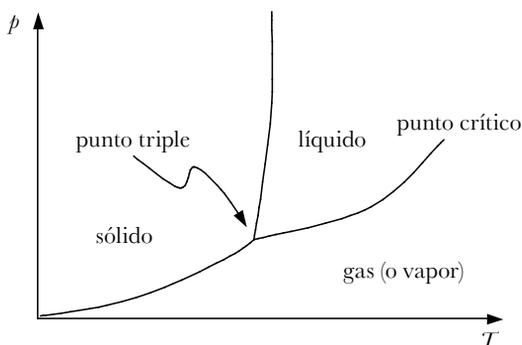


Figura IV.2. Diagrama de fases para una sustancia típica, donde se especifican el punto triple y el punto crítico.

Una sustancia simple posee un diagrama de fase con tres curvas de equilibrio, una para cada par de fases: sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas. El **punto triple** es el que se define por los valores de (T, p) para los que *coexisten las tres fases*. La curva de equilibrio líquido-gas posee un **punto crítico** más allá del cual esas dos fases se transforman en una sola fase homogénea.

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Trataremos de explotar un poco más la ecuación IV.1.3. Como G es una cantidad extensiva (función homogénea de

orden 1), utilizando el teorema de Euler (véanse los problemas del capítulo III) y la relación $\mu = (\partial G / \partial N)_{T,p}$, resulta que:

$$\boxed{\mu = g} \quad (\text{IV.1.4})$$

es decir, *el potencial químico es la energía libre de Gibbs molar*. Entonces, la ecuación IV.1.3 es equivalente a $dg_1 = dg_2$, o bien, usando cantidades molares en la tabla III.1:

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}} \quad (\text{IV.1.5})$$

donde $\Delta s = s_2 - s_1$, $\Delta v = v_2 - v_1$. Esta se conoce como *ecuación de Clausius-Clapeyron* y expresa que la pendiente de la curva de equilibrio entre dos fases, en un punto (T, p) dado, es igual al cociente entre el cambio de entropía y el cambio de volumen de la sustancia al “cruzar” la curva en ese punto, es decir, al transformarse una cantidad de sustancia de una fase a otra a esa temperatura y presión.

Dado que el cambio de entropía se efectúa a temperatura constante,

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \frac{\ell_{12}}{T} \quad (\text{IV.1.6})$$

donde ℓ_{12} es el calor absorbido en el proceso y se denomina **calor latente de transformación**.^{*} Entonces, la ecuación de Clausius-Clapeyron también puede ponerse como:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_{12}}{T\Delta v} \quad (\text{IV.1.7})$$

Cálculo de la presión de vapor

Una cantidad muy útil para el estudio del equilibrio entre fases es la **presión de vapor** de un líquido (o sólido). Ésta es simplemente la presión a la cual un vapor estará en equilibrio con su líquido (o sólido).

Notemos que, tanto para un líquido como para un sólido, $\Delta v \approx v$, siendo v el volumen molar de la fase vapor. Además, si esa fase se considera como ideal, $pv = RT$. Por lo tanto, de la ecuación IV.1.7 tenemos:

$$\frac{1}{p} dp = \frac{\ell}{RT^2} dT$$

o sea:

$$p = p^* e^{-\ell/RT} \quad (\text{IV.1.8})$$

ecuación que ha demostrado ser válida para una amplia variedad de sustancias sobre un intervalo de presión grande.

* Según sean las fases 1 y 2, ℓ_{12} toma diferentes denominaciones: sólido-líquido/calor de fusión; líquido-gas/calor de vaporización; sólido-gas/calor de sublimación. Entonces,

$$\ln p = -\frac{\ell}{RT} + \text{constante}$$

2. Ejemplos de aplicación

Adsorción

Como ejemplo de aplicación del equilibrio entre fases, calcularemos nuevamente, por otro método, la ecuación de la isoterma de adsorción en el modelo de Langmuir, discutido en el capítulo III.

Tenemos una superficie con M sitios de adsorción y \mathcal{N} partículas adsorbidas (no más de una por sitio) que no interactúan entre sí. La energía de una partícula adsorbida es ϵ . Si consideramos la fase adsorbida como un sistema canónico:

$$\zeta = \sum_j e^{-\beta E_j} = \frac{M!}{\mathcal{N}!(M-\mathcal{N})!} e^{-\beta \mathcal{N}\epsilon}$$

y

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \zeta$$

Entonces, el potencial químico de la fase adsorbida, μ_A , se calcula como $\mu_A = (\partial F / \partial \mathcal{N})_{T,M}$ y resulta (con $\theta = \mathcal{N}/M$):

$$\mu_A = k_B T \ln \left[\frac{\theta e^{\beta\epsilon}}{(1-\theta)} \right] \quad (\text{IV.2.1})$$

Por otra parte, si consideramos la fase gas —que está en equilibrio con la fase adsorbida— como un gas ideal, su potencial químico μ_G es (véanse los problemas del capítulo III):

$$\mu_G = \mu_0 + k_B T \ln p \quad (\text{IV.2.2})$$

Si igualamos IV.2.1 y IV.2.2 y despejamos θ , obtenemos:

$$\theta(p, T) = \frac{p e^{-\beta(\epsilon - \mu_0)}}{1 + p e^{-\beta(\epsilon - \mu_0)}} \quad (\text{IV.2.3})$$

Esta ecuación de isoterma de adsorción es idéntica a la de Langmuir, ecuación III.4.5, en la que se ha expresado el potencial químico de la fase gas (ideal) en término de su presión p .

Formación de gotas de agua

El mecanismo de formación y crecimiento de gotas de agua es fundamental para la comprensión, entre otros, de un fenómeno natural muy común: la lluvia.

Consideremos una gota de agua de radio r (con \mathcal{N} moléculas) inmersa en un reservorio térmico y de presión, vapor de agua, con el que intercambia partículas. El potencial termodinámico adecuado para tal sistema es una generalización de G que incluye intercambio de partículas con el vapor, cuyo potencial químico es μ_G , o sea:

$$\chi(p, T, \mathcal{N}) = G(p, T, \mathcal{N}) - \mu_G \mathcal{N} \quad (\text{IV.2.4})$$

y el equilibrio del sistema se alcanza en un proceso en que χ disminuya. Ahora, en primera aproximación podemos poner la energía libre de Gibbs de la gota, G , como:

$$G \approx G_{\text{bulk}} + G_{\text{superficie}} \quad (\text{IV.2.5})$$

Pero G_{bulk} se expresa simplemente como $\mathcal{N}g$, siendo g la energía libre de Gibbs por molécula del agua, esto es:

$$G_{\text{bulk}} = \mathcal{N}\mu_L \quad (\text{IV.2.6})$$

donde μ_L es el potencial químico del agua en fase líquida.

Por otra parte, $G_{\text{superficie}} = \gamma 4 \pi r^2$, siendo γ la tensión superficial del agua, entonces:

$$G_{\text{superficie}} = \eta \mathcal{N}^{2/3} \quad (\text{IV.2.7})$$

donde:

$$\eta = 4\pi \gamma / \left(\frac{4}{3}\pi \rho_L\right)^{2/3}$$

y ρ_L es la densidad del agua.

Si reemplazamos IV.2.5, IV.2.6 y IV.2.7 en IV.2.4, obtenemos:

$$\chi(\mathcal{N}) \approx (\mu_L - \mu_G) \mathcal{N} + \eta \mathcal{N}^{2/3} \quad (\text{IV.2.8})$$

Aún más, si se considera al vapor como un gas ideal, μ_G está dado por:

$$\mu_G = \mu_0 + k_B T \ln p$$

y por otro lado, dado que el agua en su fase líquida estaría en equilibrio con su vapor a la *presión de vapor* p_0 :

$$\mu_L = \mu_0 + k_B T \ln p_0$$

con lo cual

$$\mu_G - \mu_L = k_B T \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (\text{IV.2.9})$$

La cantidad $s = p / p_0$ se denomina **grado de saturación del vapor**: si p alrededor de la gota es menor que p_0 ,

$s < 1$ y el vapor no está saturado; si $p > p_0$, $s > 1$, el vapor es supersaturado.

Ahora podemos analizar físicamente el proceso de formación y crecimiento de gotas con la ayuda de la figura IV.3.

Si $s < 1$, ($p < p_0$), no hay posibilidad de formación de gotas pues el sistema no puede evolucionar de modo que χ disminuya.

Si $s > 1$, es decir el vapor está supersaturado ($p > p_0$), una gota en formación puede sobrevivir y crecer solamente si supera un tamaño con un número crítico de moléculas N_C .

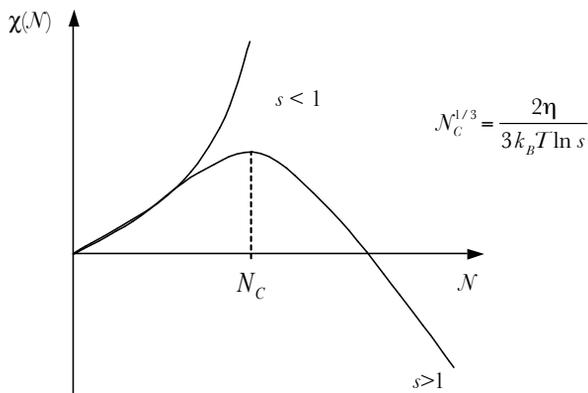


Figura IV.3. Gráfica del potencial termodinámico generalizado χ en función de la cantidad de moléculas que contiene la gota de agua.

Sin embargo, es muy difícil que una gota alcance espontáneamente el tamaño N_C . Por ejemplo, a $T \approx 300 \text{ K}$ y $s \approx 2.5$ (es decir 250% de supersaturación), resulta $N_C \approx 300$, lo que significa una gota de unos 15 \AA . Aunque esto parezca un tamaño muy pequeño, es muy improbable que coincidan por colisión 300 moléculas en un diminuto elemento de volumen del espacio. Afortunadamente el vapor de agua en la atmósfera

contiene impurezas (polvo, iones, etc.) que constituyen núcleos de condensación que ayudan a superar el tamaño crítico.

3. Equilibrio entre especies químicas

Cualquier reacción química que ocurre en condiciones de equilibrio puede escribirse como un *balance de moléculas*. Por ejemplo:



significa que “dos moléculas de hidrógeno más una molécula de oxígeno dan dos moléculas de agua, y viceversa”. El balance que debe respetarse es que el número de átomos de cada especie es igual de un lado y del otro (por ejemplo, a la izquierda tenemos cuatro átomos H y dos átomos O, y a la derecha también). Los coeficientes que indican el número de moléculas presentes en la reacción para cada especie, se denominan ***coeficientes estequiométricos***.

Con la convención de que los coeficientes estequiométricos del lado *derecho* son *positivos* y los del lado *izquierdo* son *negativos*, una reacción puede escribirse en forma general como:

$$\sum_i v_i A_i = 0 \quad (\text{IV.3.1})$$

donde v_i es el coeficiente estequiométrico de la especie A_i .

Si consideramos que la reacción se lleva a cabo en un volumen V en contacto con un reservorio térmico a temperatura constante, y que todas las especies forman una fase homogénea, el equilibrio del sistema está caracterizado por $F = U - TS = \text{mínimo}$. Pero de la tabla III.1:

$$dF = -S dT - p dV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{IV.3.2})$$

donde μ_i es el potencial químico de la especie “ i ” y dN_i es la variación diferencial en el número de moléculas de la especie “ i ”. La variación dN_i , sin embargo, no puede ser arbitraria pues debe respetar el coeficiente estequiométrico v_i , es decir, si λ es una variable que puede tomar valores arbitrarios, entonces $dN_i = v_i d\lambda$, y como el proceso es a T y V constantes:

$$dF = \sum_i \mu_i dN_i = \left(\sum_i v_i \mu_i \right) d\lambda$$

Por lo tanto el equilibrio está caracterizado por $\partial F / \partial \lambda = 0$, o sea:

$$\boxed{\sum_i v_i \mu_i = 0} \quad (\text{IV.3.3})$$

Esta es la ecuación general que expresa el equilibrio entre especies químicas que reaccionan entre sí. El cálculo de los μ_i a través de la mecánica estadística permitirá, en cada caso, expresar esto en términos de parámetros moleculares.

El caso de una mezcla ideal

Consideremos el caso en que las moléculas que conforman el sistema interactúan entre sí en forma muy débil, de modo tal que podemos suponer una mezcla ideal (por ejemplo, una mezcla de gases o moléculas que reaccionan en una solución diluida).

Entonces, la función de partición $\mathcal{Z}(V, T, N_1, \dots, N_n)$ del sistema puede escribirse como:

$$\mathcal{Z}(V, T, \mathcal{N}_1, \dots, \mathcal{N}_n) = \prod_{i=1}^n \frac{z_i^{\mathcal{N}_i}}{\mathcal{N}_i!} \quad (\text{IV.3.4})$$

siendo z_i la función de partición de una molécula de la especie “ i ”, la que viene dada por:

$$\mu_i = -k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mathcal{N}_i} \right)_{\mathcal{N}_j, V, T} = -k_B T \ln \left(\frac{z_i}{\mathcal{N}_i} \right) \quad (\text{IV.3.5})$$

Sustituyendo IV.3.5 y IV.3.4 en IV.3.3, obtenemos:

$$\prod_{i=1}^n \left(\frac{z_i}{\mathcal{N}_i} \right)^{\nu_i} = 1 \quad (\text{IV.3.6})$$

Puede dársele a esta ecuación una forma más conocida, introduciendo la definición:

$$\boxed{K(T, V) = \prod_{i=1}^n z_i^{\nu_i}} \quad (\text{IV.3.7})$$

Esta cantidad **no depende de los \mathcal{N}_i** y es una constante característica de la reacción a un dado T y V , llamada **constante de equilibrio** de la reacción. En términos de la constante de equilibrio, la ecuación IV.3.6 queda expresada como:

$$\prod_{i=1}^n (\mathcal{N}_i)^{\nu_i} = K(T, V) \quad (\text{IV.3.8})$$

que se conoce como la **ley de acción de masas**.

Dado que la constante de equilibrio puede calcularse a partir de las características microscópicas de cada especie –ecuación IV.3.7– sería interesante explorar la posibilidad de su determinación experimental, cosa que haremos a continuación.

Ley de Van't Hoff

Una reacción química puede ser **exotérmica**, es decir *libera calor*, o **endotérmica**, si *absorbe calor*.

En un paso de reacción en que $\mathcal{N}_i \rightarrow \mathcal{N}_i + \lambda \nu_i$ ($i = 1, \dots, n$), el cambio de energía a T y V constantes es:

$$\begin{aligned} \Delta U &= U(\mathcal{N}_1 + \lambda \nu_1, \dots, \mathcal{N}_n + \lambda \nu_n) - U(\mathcal{N}_1, \dots, \mathcal{N}_n) \quad (\text{IV.3.9}) \\ &= \lambda Q_r \end{aligned}$$

donde Q_r es el **calor de reacción**, es decir el ΔU a $\lambda = 1$, que debe extraerse para mantener el sistema a temperatura constante. $Q_r > 0$ para una reacción exotérmica y $Q_r < 0$ para una endotérmica. Haciendo $\lambda \rightarrow 0$ en IV.3.9, podemos escribir:

$$\begin{aligned} -\frac{dU}{d\lambda} &= Q_r = -\sum_i \nu_i \frac{\partial U}{\partial \mathcal{N}_i} = -\sum_i \nu_i \frac{\partial}{\partial \mathcal{N}_i} \left[\frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} \right] \\ &= -\sum_i \nu_i \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\beta \frac{\partial F}{\partial \mathcal{N}_i} \right) = -\sum_i \nu_i \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \mu_i) \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i \ln \left(\frac{z_i}{\mathcal{N}_i} \right)^{\nu_i} = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\prod_{i=1}^n z_i^{\nu_i} \right) \end{aligned}$$

y de aquí:

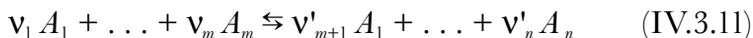
$$Q_r = \frac{\partial \ln K}{\partial \beta} \quad (\text{IV.3.10})$$

Este resultado, que se conoce como **Ley de Van't Hoff**, expresa la variación de la constante de equilibrio con la temperatura y permite además la determinación experimental de K a través

de la medición de Q_r a diferentes temperaturas. Si $Q_r > 0$ ($Q_r < 0$), reacción exotérmica (endotérmica), la ecuación IV.3.10 dice que la constante de equilibrio disminuye (aumenta) al aumentar la temperatura. Este comportamiento está de acuerdo con lo que se conoce como *principio de Le Châtelier* según el cual: si $Q_r > 0$ ($Q_r < 0$) se disipa (absorbe) calor como resultado de la reacción, con un momentáneo aumento (disminución) de T , por lo que deberán producirse menos (más) moléculas para mantener la temperatura original, lo que por la IV.3.8 significa que K disminuye (aumenta) con la temperatura.

Interpretación cinética de la constante de equilibrio K

Podemos tener una imagen más intuitiva de la constante de equilibrio de una reacción a través de una interpretación cinética de la misma. Escribamos la reacción en la forma:



Sea P_+ la probabilidad por unidad de tiempo de que se produzca un paso de reacción, con $\lambda = 1$, en el sentido (\rightarrow). Entonces:

$$P_+ = \left\{ \begin{array}{l} \text{Probabilidad de que } \nu_1 \text{ moléculas } A_1; \\ \dots; \nu_m \text{ moléculas } A_m, \text{ se encuentren} \\ \text{en un elem. de volumen: } \sim N_1^{\nu_1} \dots N_m^{\nu_m} \end{array} \right\} \times \left\{ \begin{array}{l} \text{Probabilidad por unidad de tiempo} \\ \text{de que se produzca la reacción} \\ (\rightarrow) \text{ estando las moléculas en} \\ \text{condiciones de reaccionar: } p_+ \end{array} \right\}$$

con esto:

$$P_+ = \left\{ C N_1^{\nu_1} \dots N_m^{\nu_m} \right\} \times \left\{ p_+ \right\}$$

Análogamente, para un paso de reacción en el sentido (\leftarrow), tenemos:

$$P_- = \left\{ C \mathcal{N}_{m+1}^{\nu'_{m+1}} \dots \mathcal{N}_n^{\nu'_n} \right\} \times \{ p_- \}$$

En el equilibrio deberá ser $P_+ = P_-$; es decir:

$$\frac{\mathcal{N}_{m+1}^{\nu'_{m+1}} \dots \mathcal{N}_n^{\nu'_n}}{\mathcal{N}_1^{\nu_1} \dots \mathcal{N}_m^{\nu_m}} = \frac{p_+}{p_-} = K \quad (\text{IV.3.12})$$

Esto significa que K está midiendo la velocidad relativa de reacción, p , en el sentido (\rightarrow) respecto del sentido (\leftarrow).

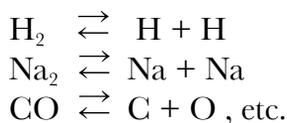
4. Ejemplos de cálculo de constantes de reacción

Disociación de moléculas

Una de las reacciones químicas más sencillas es la disociación de una molécula diatómica:



Algunos ejemplos concretos son:



Por la ecuación IV.3.7, la constante de equilibrio de esta reacción es:

$$K = \frac{z_A z_B}{z_{AB}} \quad (\text{IV.4.2})$$

Separando de cada especie los grados de libertad traslacionales e internos, y considerando que el sistema es una mezcla de gases ideales, resulta:

$$K = \frac{z_A(\text{int}) z_B(\text{int}) V}{z_{AB}(\text{int}) \Lambda_\mu^3} \quad (\text{IV.4.3})$$

donde

$$\Lambda_\mu = \left(\frac{h^2}{2\pi \mu k_B T} \right)^{1/2}$$

es la longitud de onda térmica de una partícula con la masa reducida $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$.

Ahora debemos ser cuidadosos para elegir el cero de energía del sistema de partículas: éste se toma como el estado en que los átomos están infinitamente separados y en reposo. Con esto:

$$z_A(\text{int}) = g_0^A + g_1^A e^{-\beta \epsilon_1^A} + \dots \quad (\text{IV.4.4})$$

donde g_n^A es la degeneración del nivel de energía n ($\epsilon_0^A = 0$) del átomo A . Una expresión similar vale para el átomo B .

Por otra parte, para la molécula AB , tenemos que:

$$z_{AB}(\text{int}) = z_{AB}(\text{vib}) z_{AB}(\text{rot}) z_{AB}(\text{el}) \quad (\text{IV.4.5})$$

La parte vibracional viene dada por la ecuación II.9.3, como:

$$z_{AB}(\text{vib}) = \frac{e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (\text{IV.4.6})$$

Para la parte rotacional, podemos tomar el límite clásico dado por II.9.5, que resulta ser una muy buena aproximación a toda temperatura de relevancia en los procesos de disociación molecular:

$$z_{AB}(\text{rot}) = \frac{k_B T}{\frac{1}{2} \hbar^2 / I} \quad (\text{IV.4.7})$$

Para la parte electrónica, debemos tomar en cuenta nuestra elección del cero de energía. Así el potencial molecular varía en función de la distancia r que separa los dos núcleos como se muestra en la figura IV.4; la energía del estado fundamental es $-D_e$ y por lo tanto:

$$z_{AB}(\text{el}) = g_0^{AB} e^{\beta D_e} + g_1^{AB} e^{-\beta \epsilon_1^{AB}} + \dots \quad (\text{IV.4.8})$$

Por lo general, a las temperaturas de interés para reacciones de disociación es una muy buena aproximación tomar en cuenta sólo el estado fundamental, tanto para la molécula como para los átomos individuales. En tal caso, y definiendo las temperaturas:

$$\theta_v = \hbar \omega / k_B \quad ; \quad \theta_r = \frac{1}{2} \hbar^2 / k_B I^2 \quad (\text{IV.4.9})$$

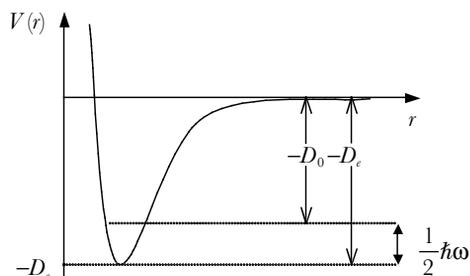


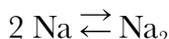
Figura IV.4. Potencial molecular en función de la distancia intermolecular. La energía del estado fundamental es $-D_e$.

la constante de equilibrio queda determinada como:

$$K = \frac{V}{\Lambda_\mu^3} \frac{g_0^A g_0^B}{g_0^{AB}} \left(\frac{\theta_r}{T} \right) \left(1 - e^{-\theta_v/T} \right) e^{-D_0/k_B T} \quad (\text{IV.4.10})$$

La tabla IV.1 contiene los valores de los parámetros relevantes para varias moléculas diatómicas.

Debe recordarse que para moléculas homonucleares, el factor rotacional en IV.4.10 es $2\theta_r / T$. Así, por ejemplo, para la reacción:



a $T = 1000 \text{ K}$, usando los valores de la tabla IV.1 (note que la reacción está en sentidos opuestos que en la ecuación IV.4.1), se obtiene la constante de reacción (véase el problema IV.6 para la definición de K_p),

$K_p(1000 \text{ K}) = 0.50 \times 10^{-6} (\text{dina/cm}^2)^{-1} (\text{atm})^{-1}$ siendo el valor experimental de $0.47 (\text{atm})^{-1}$.

Tabla IV.1

Molécula	θ_v (K)	θ_r (K)	D_0 (Kcal/mol)
H ₂	6215	85.3	103.2
Cl ₂	808	0.351	57.1
Br ₂	463	0.116	45.4
O ₂	2256	2.07	118.0
N ₂	3374	2.88	225.1
CO	3103	2.77	255.8
NO	2719	2.45	150.0
HCl	4227	15.02	102.2
HBr	3788	12.02	82.4
Na ₂	229	0.221	17.3

Ionización de H

Una reacción de gran importancia en astrofísica es la ionización de átomos de hidrógeno. A temperatura y presión estándar, el hidrógeno se encuentra en forma de molécula diatómica, H_2 . Si se aumenta la temperatura, la molécula comienza a disociarse alrededor de 4000 K. A 6000 K un gas de hidrógeno se compone casi totalmente de átomos H. Si se sigue aumentando la temperatura, alrededor de 10000 K el átomo comienza a disociarse en un protón, p, y un electrón, e:



Como la masa del electrón es mucho menor que la masa del protón, resulta que $\Lambda_\mu \approx \Lambda_e$. Además, tanto p como e son partículas de espín $1/2$.

En ausencia de campo magnético externo ambos estados de espín tienen la misma energía, que podemos tomar como cero de energía, por lo que:

$$z_p(\text{int}) = 2 \quad z_e(\text{int}) = 2 \quad (\text{IV.4.12})$$

Por otro lado,

$$z_H(\text{int}) = \sum_n g_n e^{-\beta \epsilon_n} \quad (\text{IV.4.13})$$

con $g_n = 4n^2$, $\epsilon_n = \epsilon_0 / n^2$, $\epsilon_0 = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$, ($n = 1, 2, \dots$).

En todo el intervalo de temperaturas en el que ocurre el proceso de ionización, la ocupación del segundo nivel es despreciable (por ejemplo, a 20000 K la probabilidad relativa de ocupación del segundo nivel respecto del primer nivel es aproximadamente 0.01), por lo que podemos tomar:

$$z_{\text{H}}(\text{int}) = 4 e^{\beta \varepsilon_0} \quad (\text{IV.4.14})$$

Por lo tanto se obtiene la constante de reacción:

$$\frac{\mathcal{N}_{\text{p}} \mathcal{N}_{\text{c}}}{\mathcal{N}_{\text{H}}} = K(T) = \frac{e^{-\beta \varepsilon_0} V}{\Lambda_{\text{c}}^3} \quad (\text{IV.4.15})$$

que se conoce como **ecuación de Saha**.

Conclusiones

- El equilibrio de un sistema compuesto por las fases “1” y “2” de una sustancia simple, a T y p constantes, está determinado por la condición:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$$

- Las dos fases coexisten a lo largo de una curva de equilibrio caracterizada por la ecuación diferencial:

$$d\mu_1(p, T) = d\mu_2(p, T)$$

- El equilibrio de un sistema compuesto por varias especies químicas A_i ($i = 1, \dots, n$) que reaccionan entre sí de acuerdo con la ecuación:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

donde ν_i son los coeficientes estequiométricos, a V y T constantes, está determinado por la condición:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

- Si las especies reaccionantes pueden considerarse como una mezcla ideal, el equilibrio está caracterizado por:

$$\prod_{i=1}^n (\mathcal{N}_i)^{\nu_i} = K(T, V)$$

siendo $K(T, V)$ la constante de equilibrio definida como:

$$K(T, V) = \prod_{i=1}^n z_i^{\nu_i}$$

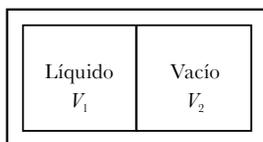
- La constante de equilibrio de una reacción da la velocidad relativa de la reacción en el sentido (\rightarrow) respecto del sentido (\leftarrow).
- El cálculo mecánico estadístico del potencial químico permite determinar el comportamiento de un sistema compuesto por distintas fases y/o distintas especies químicas sobre la base de parámetros moleculares.

Bibliografía recomendada

Para mayores detalles sobre equilibrio entre fases, véase la referencia 12 de la bibliografía general; para el equilibrio entre especies químicas, la referencia 14.

Problemas

IV.1. Considere un líquido confinado a un volumen V_1 mediante un tabique que lo separa de un volumen V_2 en el cual se hace vacío. El sistema se mantiene termostatzado a una temperatura $T < T_c$, donde T_c es la temperatura del punto crítico. Describa la evolución del sistema al retirar el tabique.



IV.2. Experimentalmente se encuentra que la entropía de evaporación (calor latente de evaporación dividido por la temperatura) en el punto de ebullición a presión de 1 atmósfera, es aproximadamente la misma para muchos líquidos. Intente dar una explicación microscópica de este hecho.

IV.3. Para el amonio sólido existe una fórmula para la presión de vapor (en mm. de Hg), que establece que:

$$\ln p = 23.03 - \frac{3754}{T}$$

donde T está en Kelvin. Por otra parte, para el amonio líquido, la presión de vapor está dada por:

$$\ln p = 19.49 - \frac{3063}{T}$$

- Encuentre la temperatura del punto triple.
- Determine el calor latente de vaporización y de sublimación en el punto triple.
- Encuentre el calor latente de fusión en el punto triple.

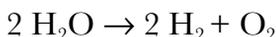
IV.4. El calor molar latente de transformación para ir de la fase 1 a la fase 2 es ℓ para una temperatura T y presión p dadas. Encuentre el calor de transformación para una temperatura ligeramente diferente, es decir $d\ell / dT$. Expresar la respuesta en términos de ℓ , del calor específico molar c_p , del coeficiente de expansión α y del volumen molar v de cada fase en la temperatura y presión originales.

IV.5. Se tiene una barra de acero de sección rectangular (altura a y ancho b) colocada sobre un bloque de hielo. De los costados de la barra penden dos bloques de acero cada uno de masa m . Todo el sistema está a 0°C . Como resultado de la presión ejercida por la barra, el hielo se funde debajo de ella y se vuelve a congelar por encima. Es decir, se libera calor arriba de la barra, se conduce a través del metal y es absorbido por el hielo debajo de la barra.

Encuentre una expresión aproximada para la velocidad con que la barra se mueve a través del hielo. La respuesta tiene que estar en función del calor latente de fusión ℓ por gramo de hielo, las densidades ρ_i y ρ_w del hielo y del agua respectivamente, la conductividad térmica κ del acero, la temperatura T del hielo, la aceleración de la gravedad g , la masa m y las dimensiones a , b y c , siendo c el ancho del bloque de hielo.

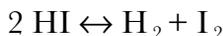
IV.6. La constante de equilibrio de una reacción puede definirse de otras maneras alternativas a la utilizada en la ecuación IV.3.8. Definiendo $K_p(T) = \prod_i p_i^{y_i}$, donde p_i es la presión parcial de la especie i en una mezcla ideal, encontrar la relación entre $K_p(T)$ y $K(T, V)$.

IV.7. Se introducen ν moles de H_2O en forma gaseosa en un recipiente de volumen V . El gas puede disociarse de acuerdo con la reacción:



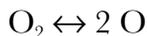
Si ξ denota el grado de disociación a una T y p dadas, escriba una ecuación que vincule ξ con p y $K_p(T)$.

IV.8. En un recipiente de reacción con un volumen de 0.1 m^3 a una temperatura $T = 700 \text{ K}$, se encuentran 4×10^{-4} moles de H_2 , 2×10^{-4} moles de I_2 y $2,09 \times 10^{-3}$ moles de HI , en equilibrio respecto de la reacción:



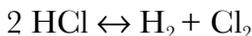
Si se agregan otros 10^{-3} moles de HI en el recipiente, que se mantiene a la misma temperatura, ¿cuál será la cantidad de cada una de las especies cuando se restablezca el equilibrio?

IV.9. Calcule $K_p(T)$ para la reacción de disociación del oxígeno:



¿Qué temperatura hace falta para que se disocie una fracción apreciable de O_2 (digamos el 1%)?

IV.10. Repetir lo mismo para la reacción de disociación de HCl :



V. SISTEMAS DE PARTÍCULAS CUÁNTICAS

1. Fermiones y bosones

En el capítulo II, al aplicar el formalismo canónico a un gas ideal de partículas “clásicas”, tuvimos que usar un argumento ajeno al formalismo, la indistinguibilidad de las partículas, para normalizar la función de partición con el factor $N!$, evitando así la catastrófica situación de obtener una energía libre de Helmholtz no extensiva. El mismo problema hubiese aparecido si hubiéramos usado el formalismo macrocanónico. Lo que sucede es que en realidad no existe nada en la naturaleza como una “partícula clásica”. *Sólo existen partículas cuánticas y son de dos tipos: **fermiones y bosones***. Como veremos, para ellas el formalismo macrocanónico resulta extremadamente simple.

Las partículas fundamentales de la naturaleza poseen, entre otras propiedades, un *momento angular intrínseco*, o *espín*, cuyo valor inmutable es un **múltiplo de $\hbar / 2$** . Las partículas cuyo espín es un **múltiplo impar de $\hbar / 2$** se denominan **fermiones** y las que tienen un **múltiplo par de $\hbar / 2$** se denominan **bosones**. Ejemplos de fermiones son: electrones, protones y neutrones, entre muchas partículas. Como ejemplos de bosones podemos mencionar: fotones y partículas α (${}_2\text{He}^{++}$).

La mecánica cuántica nos enseña que la función de onda de un sistema de fermiones debe ser antisimétrica ante la permutación de dos partículas, surgiendo de allí la condición de que **no puede haber más de un fermión en un dado estado cuántico** (*principio de exclusión de Pauli*). Por otra parte, la función de onda de un sistema de bosones debe ser simétrica, lo que conduce a que **cada estado cuántico puede estar ocupado por un número arbitrario de partículas**.

Para ver esto en una forma más concreta, consideremos que la función de onda Ψ de un sistema de N partículas idénticas es función de las coordenadas generalizadas q_1, \dots, q_N . La mecánica cuántica requiere que para partículas de espín semientero (fermiones) la función de onda sea antisimétrica, es decir ésta cambia de signo ante el intercambio de dos partículas cualesquiera i y j :

$$\Psi(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots) = -\Psi(\dots, q_j, \dots, q_i, \dots)$$

Ahora bien, si las partículas i y j están en el **mismo estado cuántico**, evidentemente al intercambiarlas debemos obtener la misma función de onda, o sea debe cumplirse también que

$$\Psi(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots) = \Psi(\dots, q_j, \dots, q_i, \dots)$$

La única forma de que ambas ecuaciones se satisfagan es que $\Psi = 0$, o sea que no puede haber dos partículas en el mismo estado cuántico. Por el contrario, para partículas de espín entero (bosones) la función de onda del sistema debe ser simétrica, es decir

$$\Psi(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots) = \Psi(\dots, q_j, \dots, q_i, \dots)$$

por lo que nada impide que haya cualquier número de partículas del sistema en el mismo estado cuántico.

Veremos a continuación que esta diferencia en el número máximo de ocupación de cada estado cuántico determina que los fermiones obedezcan a la **estadística de Fermi-Dirac** y los bosones a la **estadística de Bose-Einstein**, dos tipos de estadísticas diferentes.

2. Estadísticas cuánticas de Fermi-Dirac y Bose-Einstein

Consideremos un *gas ideal de partículas cuánticas*, es decir que las partículas no interactúan entre sí, en un volumen V , en contacto con un reservorio térmico a temperatura T y un reservorio de partículas de su misma clase a potencial químico μ .

El *estado cuántico de cada partícula* viene determinado por su vector de onda, ecuación II.5.1:

$$\vec{k} = \left(\frac{\pi}{V^{1/3}} \right) (m_1, m_2, m_3) \quad (m_i = 1, 2, \dots)$$

y por la orientación de su espín σ respecto de una dirección arbitraria, es decir, la componente z de su espín σ_z , que puede tomar $g_0 = 2\sigma + 1$ valores: $-\sigma, -\sigma + 1, \dots, +\sigma - 1, +\sigma$. A cada estado cuántico le corresponderá una energía ϵ_i .

La idealidad del gas implica que, si éste se encuentra en un estado de energía E_j y número de partículas \mathcal{N}_j , tal que hay n_1 partículas en el estado ϵ_1 , n_2 partículas en el estado ϵ_2 , ..., de modo que $\sum_i n_i = \mathcal{N}_j$, la energía del gas es:

$$E_j = \sum_i n_i \epsilon_i$$

y por lo tanto la gran función de partición Ξ es factorizable en la forma:

$$\Xi = \prod_i \vartheta_i \quad (\text{V.2.1})$$

donde ϑ_i es la función de partición del estado individual “ i ” que viene dada por:

$$\vartheta_i = \sum_n e^{-\beta n (\varepsilon_i - \mu)} \quad (\text{V.2.2})$$

Veamos ahora que forma toma la función de partición para fermiones y para bosones.

Fermiones

Para un gas de fermiones, un estado individual puede estar ocupado por $n = 0, 1$ partículas. Por lo tanto,

$$\vartheta_i = 1 + e^{-\beta (\varepsilon_i - \mu)} \quad (\text{V.2.3})$$

y

$$\Xi_{FD} = \prod_{\text{estados } i} \left[1 + e^{-\beta (\varepsilon_i - \mu)} \right] \quad (\text{V.2.4})$$

La función de partición V.2.4 define la estadística de Fermi-Dirac, válida para fermiones. Hemos enfatizado que el producto va sobre los **estados** individuales “ i ”. En ausencia de un campo magnético externo, cada uno de esos estados tiene una degeneración $g_0 = 2\sigma + 1$, correspondiente a las $2\sigma + 1$ orientaciones del espín de la partícula para el mismo nivel de energía ε_i . Entonces, la ecuación V.2.4 también puede escribirse como:

$$\boxed{\bar{N}_{FD} = \prod_{\text{niveles } i} [1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]^{-g_i}} \quad (\text{V.2.5})$$

Salvo que lo indiquemos expresamente, usaremos la notación V.2.4 omitiendo la referencia a los “estados”.

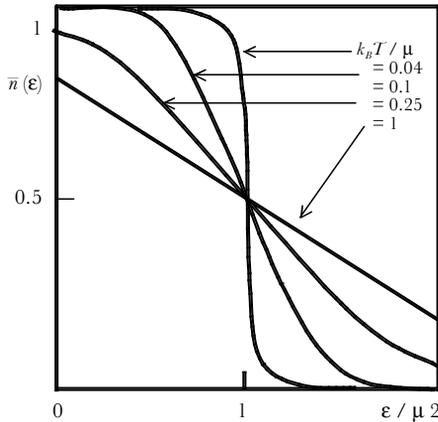


Figura V.1. Comportamiento del número medio de ocupación \bar{n} para fermiones, respecto de ϵ/μ , para distintas temperaturas.

Una expresión muy útil es la que da el **número medio de ocupación del estado i** , \bar{n}_i , como:

$$\boxed{\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}} \quad (\text{V.2.6})$$

Como se observa en la figura V.1, $\bar{n}(\epsilon = \mu) = 1/2$ para cualquier T ; las curvas son simétricas respecto del punto $(\bar{n} = 1/2, \epsilon/\mu) = 1$; en el límite $T \rightarrow 0$ todos los estados con $\epsilon < \mu$ están ocupados y todos los estados con $\epsilon > \mu$ están

vacíos ($\bar{n}(\epsilon)$, tiende a una función escalón), es decir, μ es el nivel de Fermi ϵ_F .

Bosones

Dado que no hay restricciones sobre el número de bosones que pueden ocupar un mismo estado individual “ i ”, entonces en la ecuación (V.2.2) $n = 0, 1, 2, \dots$. Por lo tanto,

$$\vartheta_i = \sum_{n=0}^{\infty} \left[e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right]^n$$

y, luego de sumar la serie geométrica,

$$\boxed{\vartheta_i = \left[1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right]^{-1}} \quad (\text{V.2.7})$$

$$\boxed{\Xi_{BE} = \prod_{\text{estados } i} \left[1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right]^{-1}} \quad (\text{V.2.8})$$

o, poniendo explícitamente la degeneración debida al espín en ausencia de campo magnético externo:

$$\Xi_{BE} = \prod_{\text{niveles } i} \left[1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right]^{-g_i} \quad (\text{V.2.9})$$

La función de partición V.2.8 define la estadística de Bose-Einstein, válida para bosones. En esta estadística, el número medio de ocupación del estado individual i viene dado por:

$$\boxed{\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}} \quad (\text{V.2.10})$$

Al analizar este resultado, nos damos cuenta de que para un gas de bosones de masa mayor que cero y con una escala de energías en que el estado más bajo tiene energía cero, μ **debe ser menor que cero**, de lo contrario tendríamos $\bar{n}(\epsilon = \mu) = \infty$. El comportamiento general de la ecuación V.2.10 se muestra en la figura V.2.

El número medio de ocupación cae desde infinito, con $\epsilon = \mu$, a 1, para $\beta(\epsilon - \mu) = 0.693$ y sigue decayendo hacia cero cuando ϵ sigue creciendo.

Notemos que ambas estadísticas pueden escribirse en forma unificada como:

$$\Xi = \prod_i \left[1 \pm e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right]^{\pm 1} \quad (\text{V.2.11})$$

$$n_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1} \quad (\text{V.2.12})$$

donde el signo superior vale para Fermi-Dirac y el inferior para Bose-Einstein.

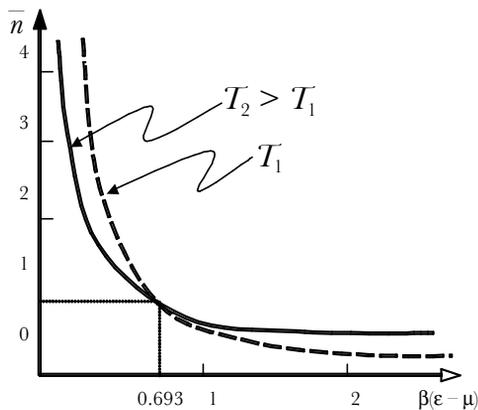


Figura V.2. Comportamiento del número medio de ocupación: \bar{n} para bosones, en función de $\beta(\epsilon - \mu)$ para dos temperaturas diferentes.

Además, el gran potencial termodinámico, $\psi = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi$, resulta:

$$\boxed{-\beta \psi = \pm \sum_i \ln [1 \pm e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]} \quad (\text{V.2.13})$$

o, usando la densidad de estados (véase la ecuación II.5.2),

$$\boxed{D(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}} \quad (\text{V.2.14})$$

válida para ambos tipos de partículas y para una dada orientación de espín (véase problemas), entonces:

$$\boxed{\psi = -\frac{2}{3} \frac{g_0 V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \pm 1} d\epsilon} \quad (\text{V.2.15})$$

Además, calculando $U = (\partial\beta\psi/\partial\beta)_{\beta\mu}$ se obtiene:

$$\psi = -\frac{2}{3} U \quad (\text{V.2.16})$$

y, como $\psi = -pV$, resulta la ecuación de estado:

$$\boxed{p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}} \quad (\text{V.2.17})$$

Antes de pasar a analizar en detalle el comportamiento de algunos sistemas de fermiones y de bosones, veremos a qué tipo de estadística conducen las estadísticas cuánticas cuando tendemos al **límite clásico**, y cuál es la definición precisa de ese límite.

3. El límite clásico

El número medio de ocupación, ecuación V.2.12, puede reescribirse como:

$$\bar{n}_i = \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon_i}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (\text{V.3.1})$$

donde hemos introducido la **fugacidad** del gas: $\lambda = e^{\beta\mu}$.

El punto clave de las estadísticas cuánticas es la restricción impuesta sobre el número de partículas que pueden ocupar un dado estado cuántico individual, proveniente de la simetría de la función de onda del sistema. A densidades suficientemente bajas o temperaturas suficientemente altas, un número relativamente bajo de partículas está distribuido en un número grande de estados, de tal modo que \bar{n}_i es siempre pequeño y entonces la restricción sobre los fermiones se cumple automáticamente. Por la ecuación V.3.1 esto ocurre cuando:

$$\lambda \equiv e^{\beta\mu} \ll 1 \quad (\text{V.3.2})$$

y en este límite (que define precisamente el *límite clásico* de las estadísticas cuánticas) ambas estadísticas dan:

$$\bar{n}_i \approx \lambda e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (\text{V.3.3})$$

y

$$\begin{aligned} -\beta\psi &\approx \pm \sum_i (\pm) \lambda e^{-\beta \varepsilon_i} \\ &= \lambda \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = \lambda z \end{aligned}$$

siendo z la función de partición canónica de una partícula. Por lo tanto:

$$\ln \Xi = \lambda z$$

y

$$\Xi = e^{\lambda z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(\lambda z)^N}{N!} = \sum_{N=0}^{\infty} \zeta_N e^{\beta \mu N}$$

es decir, la gran función de partición se reduce a la que usamos para un gas ideal en el límite clásico, con $\zeta_N = z^N / N!$, donde vemos que el factor $1/N!$ **aparece en forma natural cuando se toma el límite clásico desde las estadísticas cuánticas.**

Veamos como las ecuaciones V.2.15 a 17 nos llevan a obtener directamente los resultados ya conocidos para un gas ideal clásico, al tomar $\lambda \ll 1$.

El número medio de partículas, $\mathcal{N} = -\partial \psi / \partial \mu$, es:

$$\mathcal{N} \approx \frac{g_0 V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\beta \mu} \int_0^{\infty} e^{-\beta \epsilon} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{g_0 V}{\Lambda^3} e^{\beta \mu}$$

donde $\Lambda = (\hbar^2 / 2\pi m k_B T)^{1/2}$ es la longitud de onda térmica de de Broglie.

Por otro lado:

$$U \approx \frac{2V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\beta \mu} \int_0^{\infty} e^{-\beta \epsilon} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{3}{2} k_B T \frac{g_0 V}{\Lambda^3} e^{\beta \mu}$$

De ambas ecuaciones resulta:

$$U = \frac{3}{2} \mathcal{N} k_B T$$

y, por V.2.17:

$$p V = \mathcal{N} k_B T$$

Además, como $\mathcal{N} = \frac{g_0 V}{\Lambda^3} e^{\beta\mu}$, la condición $e^{\beta\mu} \ll 1$ significa que:

$$\Lambda \ll \left(\frac{g_0 V}{\mathcal{N}} \right)^{1/3} \quad (\text{V.3.4})$$

condición que ya habíamos encontrado (véanse los problemas del capítulo II) como consecuencia de suponer que el límite clásico debía darse cuando la separación media entre partículas fuese mucho mayor que la longitud de onda de de Broglie de las mismas.

Así, el sistema estará en **régimen cuántico** si el *volumen térmico* Λ^3 es comparable o mayor que el volumen espacial por partícula, ya sea porque \mathcal{N} es grande o porque T es pequeño.

4. Electrones en un metal

A primera vista los electrones en un metal podrían parecer algo bastante diferente a lo que imaginamos como un fluido ideal de fermiones, dado que la carga de los electrones debería implicar interacciones apreciables entre las partículas. Sin embargo, ocurre que las cargas positivas de los iones fijos del metal y el largo alcance de las fuerzas coulombianas hacen que el potencial medio en cualquier punto, que resulta de la contribución de un gran número de electrones y de iones positivos, sea prácticamente constante, y eso hace que los electrones se comporten efectivamente como si la interacción entre ellos fuera despreciable.

Esto posibilita que podamos tratar al fluido de electrones en un metal como un gas ideal de fermiones.

En primer término estimaremos la energía del nivel de Fermi, ϵ_F , que corresponde al valor de μ a $T = 0$. A esta temperatura, el número medio de electrones, que ocupan todos los estados con $\epsilon \leq \epsilon_F$, es:

$$\mathcal{N} = \frac{\sqrt{2} m^{3/2} V}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{(2m)^{3/2} V}{3\pi^2 \hbar^3} \epsilon_F^{3/2} \quad (\text{V.4.1})$$

de donde resulta:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{\mathcal{N}}{V} \right)^{2/3} \quad (\text{V.4.2})$$

Ahora, el número de electrones de conducción en un metal es del orden de 10^{22} a 10^{23} electrones/cm³ (correspondiente a 1 o 2 electrones por ion y a una distancia entre iones de $\approx 5 \text{ \AA}$). Entonces:

$$\frac{\epsilon_F}{k_B} \approx 10^4 \text{ K a } 10^5 \text{ K} \quad (\text{V.4.3})$$

Es decir que a cualquier temperatura razonable $e^{\beta\mu} \gg 1$ y los electrones en el metal están en un régimen fuertemente cuántico. Además, al ser ϵ_F/k_B muy alto, la energía del gas de electrones será también muy alta. En efecto, se obtiene fácilmente que:

$$U(T=0) = \frac{3}{5} \mathcal{N} \epsilon_F \quad (\text{V.4.4})$$

Para analizar lo que ocurre a temperaturas más altas, necesitamos usar una propiedad general de integrales del tipo

$\int \phi(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon$, donde $\phi(\epsilon)$ es cualquier función arbitraria, y $f(\epsilon, T)$ es la función de Fermi que da la probabilidad de ocupación de un estado de energía ϵ a temperatura T , es decir, está dada por la ecuación V.2.6:

$$f(\epsilon, T) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \quad (\text{V.4.5})$$

Teniendo en cuenta que $f(\epsilon, T)$ a baja T se comporta como una función escalón, la integral puede expandirse en una serie de potencias de T , resultando:

$$\int_0^\infty \phi(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon = \int_0^\mu \phi(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \phi'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \phi''(\mu) + \dots \quad (\text{V.4.6})$$

donde ϕ' y ϕ'' son la primera y la tercer derivada de ϕ respecto de ϵ , evaluadas en $\epsilon = \mu$.

Ahora estamos en condiciones de calcular:

$$N = 2 \int_0^\infty f(\epsilon, T) D(\epsilon) d\epsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{1/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} f(\epsilon, T) d\epsilon$$

e identificando $\phi(\epsilon)$ en la ecuación V.4.6 con $\epsilon^{1/2}$, obtenemos:

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \quad (\text{V.4.7})$$

resultado que se reduce a la ecuación V.4.2 para $T = 0$.

Si reemplazamos $\mu \approx \epsilon_F$ en el término cuadrático en T , en (V.4.7), podemos tener una estimación de la variación de μ con T :

$$\mu(T) = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (\text{V.4.8})$$

Podemos ver que, para un valor típico de $\epsilon_F/k_B \approx 10^4 \text{ K}$, a temperatura ambiente μ se aparta de ϵ_F sólo en un 0.1%.

Siguiendo el mismo procedimiento, reemplazando $\phi(\epsilon)$ por $\epsilon^{3/2}$ en la ecuación V.4.6, obtenemos la energía media:

$$U = \frac{3}{5} \mathcal{N} \mu \left[1 + \frac{1}{2} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \quad (\text{V.4.9})$$

y, usando (V.4.8):

$$U = \frac{3}{5} \mathcal{N} \epsilon_F \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (\text{V.4.10})$$

De aquí obtenemos también el calor específico:

$$C = \frac{3}{2} \mathcal{N} k_B \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) + O(T^3) \quad (\text{V.4.11})$$

que, como era de esperar, difiere del valor “clásico” $\frac{3}{2} \mathcal{N} k_B$.

Para $\epsilon_F / k_B \approx 10^4 \text{ K}$, el factor correctivo es $\approx 1/10$, es decir C es mucho menor que el valor esperado clásicamente, lo que está en excelente acuerdo con los datos experimentales para casi todos los metales.

Para poder comparar la medición experimental de C con la teoría, debemos sumar a la ecuación V.4.11 la contribución vibracional de los iones del sólido, obtenida mediante la

teoría de Debye que, a temperaturas moderadamente bajas, también aporta un término $\sim T^3$; así:

$$C = A T + B T^3 + \dots \quad (\text{V.4.12})$$

El coeficiente A es igual al coeficiente de T en V.4.11, mientras que B proviene en gran medida de la ecuación de Debye.

Experimentalmente suele representarse $C/T = A + B T^2 + \dots$ versus T^2 y se encuentra que los puntos están en excelente acuerdo con una línea recta, y que los valores de A y B coinciden, dentro de los errores experimentales, con los valores predichos por la teoría.

5. Fotones

La estadística para *bosones cuyo número no se conserva*, como sucede con los fotones, es un caso especial de la estadística de Bose-Einstein. Otro ejemplo típico lo constituyen los fonones (cuantos de los modos vibracionales de un sistema de partículas).

Existen procesos mediante los cuales los fotones pueden ser creados o aniquilados. En el formalismo macrocanónico usado para obtener la estadística de Bose-Einstein, el sistema en estudio, esto es un gas ideal de bosones, se encuentra en equilibrio con un reservorio térmico a temperatura T y un reservorio de bosones a potencial químico μ . Si el número total de bosones (en el sistema más el reservorio) no es una cantidad conservada, la condición de equilibrio del sistema total, que es un sistema aislado, es que $(\partial S/\partial N)_U = 0$. Pero de la tabla III.1 resulta que $(\partial S/\partial N)_U = \mu/T$, por lo tanto debe ser:

$$\mu = 0 \quad (\text{V.5.1})$$

para un gas de fotones o de cualesquiera otros bosones cuyo número no se conserva.

En tal caso, el número medio de ocupación (véase la ecuación V.2.10) se reduce a:

$$\left. \begin{aligned} \bar{n}_i &= \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \\ \varepsilon_i &= \hbar \omega_i = \frac{h c}{\lambda_i} \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.5.2})$$

con

con lo que la estadística de un gas de fotones coincide con la estadística de la radiación electromagnética obtenida en la sección II.6. Simplemente, en el primer tratamiento analizamos el problema desde el punto de vista de los modos normales del campo electromagnético, para el cual el formalismo adecuado era el canónico, y ahora lo estamos haciendo desde el punto de vista de las “partículas” o cuantos del campo, los fotones, para los que el formalismo adecuado es el macrocanónico.

Del mismo modo, el estudio del modelo de Debye para un cristal, puede realizarse sobre la base de la estadística de un gas de fonones.

Notemos que, por la ecuación V.5.2 el número medio de fotones en estados de longitud de onda infinitamente grande ($\omega \rightarrow 0$) crece sin límite. Pero, como la energía de esos fotones tiende a cero, no hay una divergencia en la energía del sistema.

La particularidad de la estadística del fotón, también conduce a una ecuación de estado distinta de la V.2.17, es decir (véanse los problemas):

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \quad (\text{V.5.3})$$

*La “presión de radiación” es
1/3 de la densidad de energía”.*

6. Condensación de Bose-Einstein

Volviendo ahora a la estadística de Bose-Einstein para partículas que conservan su número, estudiaremos un **gas ideal de bosones a baja temperatura**.

De la ecuación (V.2.13) tenemos que para bosones:

$$\beta\psi = \sum_i \ln(1 - \lambda e^{-\beta \epsilon_i}) \quad (\text{V.6.1})$$

donde la fugacidad $\lambda \equiv e^{\beta\mu}$ es tal que $0 < \lambda < 1$ debido a que $\mu < 0$. Como para el estado fundamental, $\epsilon_0 = 0$, el primer término en V.6.1 diverge cuando $T \rightarrow 0$ ($\lambda \rightarrow 1$), al pasar a la expresión integral para ψ debemos tomar la precaución de separar la contribución de ese término (de lo contrario se pierde) en la forma:

$$\beta\psi = \ln(1 - \lambda) + g_0 \int_{\delta \rightarrow 0}^{\infty} \ln(1 - \lambda e^{-\beta \epsilon}) D(\epsilon) d\epsilon \quad (\text{V.6.2})$$

Teniendo en cuenta que $D(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}$, y

realizando los cambios de variables: $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$ y $\beta \hbar^2 k^2 / 2m = x^2$, y usando la función:

$$F_{5/2}(\lambda) = - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^2 \ln(1 - \lambda e^{-x^2}) dx \quad (\text{V.6.3})$$

obtenemos:

$$\beta\psi = \ln(1-\lambda) - g_0 \frac{V}{\Lambda^3} F_{5/2}(\lambda) \quad (\text{V.6.4})$$

donde $\Lambda = (\hbar^2/2\pi mk_B T)^{1/2}$ es la longitud de onda térmica de de Broglie.

En general las funciones $F_\nu(\lambda)$ se definen como:

$$F_\nu(\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n^\nu} \quad (\text{V.6.5})$$

y tienen la propiedad,

$$F_{\nu-1}(\lambda) = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} F_\nu(\lambda) \quad (\text{V.6.6})$$

De V.6.4 y de la relación $\mathcal{N} = -\partial\psi/\partial\mu$, podemos entonces escribir:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{g_0}{\Lambda^3} F_{3/2}(\lambda) + \frac{1}{V} \bar{n}_0 \quad (\text{V.6.7})$$

donde hemos introducido el volumen específico $\nu = V/\mathcal{N}$ y el número medio de ocupación del estado fundamental $\bar{n}_0 = \lambda/(1-\lambda)$.

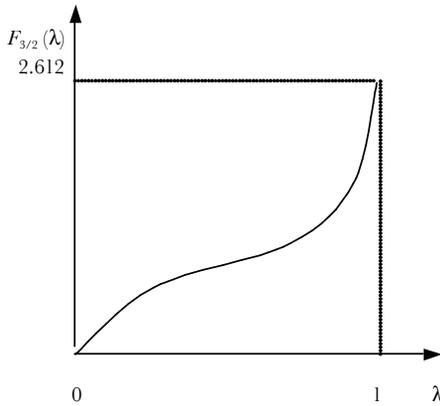


Figura V.3. Gráfica de $F_{3/2}(\lambda)$ para $0 \leq \lambda \leq 1$.

La función $F_{3/2}(\lambda)$, para $0 \leq \lambda \leq 1$, está representada en la figura V.3. En $\lambda = 1$ su derivada diverge, pero la función es finita y vale:

$$F_{3/2}(1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{3/2}} = \xi\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612\dots$$

donde ξ es la función *zeta de Riemann*. Entonces, para todos los valores de λ , $F_{3/2}(\lambda) \leq 2.612\dots$

Así, escribiendo la ecuación V.6.7 en la forma:

$$\Lambda^3 \frac{\bar{n}_0}{g_0 V} = \frac{\Lambda^3}{g_0 V} - F_{3/2}(\lambda)$$

vemos que $\bar{n}_0 / V > 0$ cuando T y v son tales que:

$$\boxed{\frac{\Lambda^3}{g_0 V} > F_{3/2}(1)} \quad (\text{V.6.9})$$

Esto significa que, cumpliéndose la condición V.6.9, un número muy grande de partículas se encontrará en el estado fundamental, tanto más grande cuanto mayor sea V . Este fenómeno se conoce como **condensación de Bose-Einstein**.

Para un dado v , la ecuación V.6.9 define una *temperatura crítica* T_C a la que se produce la condensación, dada por:

$$T_C = \frac{2 \pi \hbar^2}{m (2.612 g_0 v)^{2/3} k_B} \quad (\text{V.6.10})$$

Notemos que el primer término en V.6.7 corresponde al número de partículas en los estados excitados \mathcal{N}_c por unidad de volumen, es decir:

$$\frac{\mathcal{N}_c}{V} = \frac{g_0}{\Lambda^3} F_{3/2}(\lambda) \quad (\text{V.6.11})$$

ya que entonces V.6.7 estaría diciendo que:

$$\frac{\mathcal{N}}{V} = \frac{\mathcal{N}_c}{V} + \frac{\bar{n}_0}{V}$$

Entonces, para $T < T_C$ el número máximo de bosones que pueden acomodarse en los estados excitados es:

$$\mathcal{N}_c = \frac{g_0 V}{\Lambda^3} F_{3/2}(1)$$

Pero para $T \rightarrow T_C$,

$$\mathcal{N}_c \rightarrow \mathcal{N} = \frac{g_0 V}{\Lambda_C^3} F_{3/2}(1)$$

donde Λ_C es el valor de Λ ($T = T_C$). Entonces:

$$\frac{\mathcal{N}_c}{\mathcal{N}} = \left(\frac{\Lambda_C}{\Lambda} \right)^3 = \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2}$$

y por lo tanto, como $\frac{\bar{n}_0}{\mathcal{N}} = 1 - \frac{\mathcal{N}_c}{\mathcal{N}}$, tenemos:

$$\frac{\bar{n}_0}{\mathcal{N}} = 1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \quad (\text{V.6.12})$$

cuyo comportamiento está representado en la figura V.4, es decir, \bar{n}_0 / \mathcal{N} es nulo para $T > T_C$, aumenta bruscamente para $T < T_C$ y tiende a 1 para $T \rightarrow 0$.

Este comportamiento es típico de una transición de fase. A $T > T_C$ ningún estado está ocupado por una fracción finita de todas las partículas; éstas están desparramadas sobre todos los niveles de energía. Por debajo de la temperatura crítica, una fracción finita $1 - (T / T_C)^{3/2}$ ocupa el estado fundamental mientras el resto están desparramadas sobre los niveles excitados.

Es interesante analizar el comportamiento de la capacidad calorífica molar en la transición de fase. Ésta se obtiene de derivar U , que a su vez se calcula de la ecuación V.6.4.

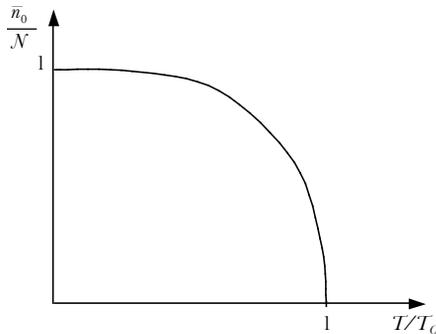


Figura V.4. Comportamiento de $\frac{\bar{n}_0}{\mathcal{N}}$ respecto de $\frac{T}{T_C}$, para un gas de bosones.

Para $T < T_C$ el resultado es:

$$C_V = 1.9 \mathcal{N} k_B \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \quad (\text{V.6.13})$$

y en particular, en $T = T_C$, $C_V = 1.9 \mathcal{N} k_B$, que es bastante mayor que el valor clásico: $C_V = \frac{3}{2} \mathcal{N} k_B$. El comportamiento general de C_V puede observarse en la figura V.5 (a).

Esta forma del calor específico es llamativamente similar al del ${}^4\text{He}$ (que es un bosón) en su transición de fase entre una fase fluida normal y una fase superfluida, véase figura V.5 (b).

Si bien para el ${}^4\text{He}$ la transición de fase es de segundo orden, mientras que para la condensación de Bose-Einstein puede mostrarse que es consistente con una de primer orden (igual que la transición líquido-vapor), se sospecha que la condensación de Bose-Einstein modificada adecuadamente para tener en cuenta las interacciones interatómicas en el ${}^4\text{He}$ es responsable de la superfluidez, estado en el que el líquido fluye libremente a través de un capilar por más pequeño que sea, debido a que le es difícil disipar energía mediante la fricción, ya que ese estado se corresponde con el estado fundamental.

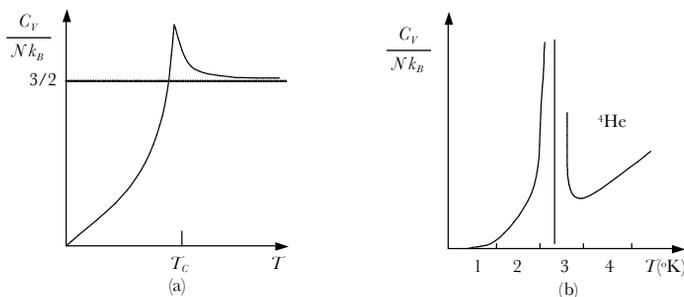


Figura V.5. Comportamiento general del calor específico: a) para un gas ideal de bosones, y b) para el ${}^4\text{He}$.

Notablemente, un fenómeno similar ocurre también con un gas de fermiones, como en el caso de los electrones en ciertos metales que se vuelven *superconductores* por debajo de una temperatura crítica. Esto ocurre debido a que, a temperaturas suficientemente bajas, las interacciones de los electrones con los fonones de la red cristalina hacen que pares de electrones (pares de Cooper) se acoplen en un movimiento correlacionado como si fueran una sola partícula de espín entero (es decir, un bosón). Ese gas de bosones experimenta una condensación de Bose-Einstein que se manifiesta como el fenómeno de superconductividad.

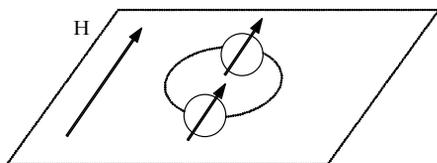


Figura V.6. Pares de átomos de ${}^3\text{He}$ que rotan uno alrededor del otro.

Tanto la superfluidez del ${}^4\text{He}$ como la superconductividad en metales fueron observadas hace ya varias décadas. Mucho más recientemente ha podido observarse superfluidez en otro fermión, el ${}^3\text{He}$, a una temperatura de $\sim 0.0027\text{ K}$ en un campo magnético externo H . A esa temperatura se forman pares de átomos ${}^3\text{He}$, que rotan uno alrededor del otro, cuyos espines están alineados con el campo, comportándose como un gas de bosones (véase la figura V.6).

Todos estos fenómenos son más bien una *manifestación indirecta* de la condensación de Bose-Einstein. La observación experimental directa de ese fenómeno sólo ha sido lograda en 1995, es decir, unos setenta años después que fuera predicha teóricamente, y ha merecido el Premio Nobel en 2001. Vale la pena reseñar a continuación de manera breve la metodología que permitió ese importante logro.

7. Observación experimental de un condensado de Bose-Einstein

La mayor dificultad para obtener un condensado de Bose-Einstein, un BEC, reside en enfriar los átomos de un gas de bosones para que alcancen temperaturas extremadamente bajas. En el laboratorio JILA de la Universidad de Boulder (Colorado, EUA) se obtuvo por primera vez un BEC en 1995 enfriando un gas de átomos de rubidio hasta temperaturas de 20×10^{-9} K, la temperatura más baja jamás alcanzada hasta entonces. Para tener una idea de lo que esto significa, consideremos que a temperatura ambiente, ~ 300 K, los átomos se mueven a una velocidad aproximada de unos 1600 Km/h, a temperaturas correspondientes a la radiación de fondo remanente del big-bang en el espacio interestelar, ≈ 3 K, su velocidad es de ≈ 1 m/h, en el BEC su velocidad es muchas veces menor.

El arreglo experimental consistió en una celda, hacia la que apuntaban seis láseres (en las direcciones x, y, z), situada entre dos espiras que producen un campo magnético, como se esquematiza en la figura V.7.

Se comienza con un gas de átomos de rubidio a temperatura ambiente en la celda. La frecuencia de los láseres (en el infrarrojo) se selecciona de tal manera que, debido al efecto Doppler, los fotones sólo interactúan con los átomos que se mueven hacia los fotones, frenándolos. Parafraseando a los científicos que realizaron el experimento, *es como correr en una tormenta de granizo de tal modo que, sin importar hacia donde uno corra, el granizo está siempre pegándole en la cara, así que uno se para*. Esto enfría los átomos hasta aproximadamente 10^{-4} K, aún demasiado caliente para producir el BEC.

A partir de allí, se apagan los láseres y los átomos se mantienen en su lugar aprovechando la interacción del campo

magnético con los espines atómicos. Luego, los átomos son enfriados aún más mediante un proceso similar al de enfriamiento por evaporación: se seleccionan los átomos más calientes y se los expulsa de la trampa. La parte más difícil fue atrapar una cantidad de átomos suficientemente grande a una temperatura suficientemente baja.

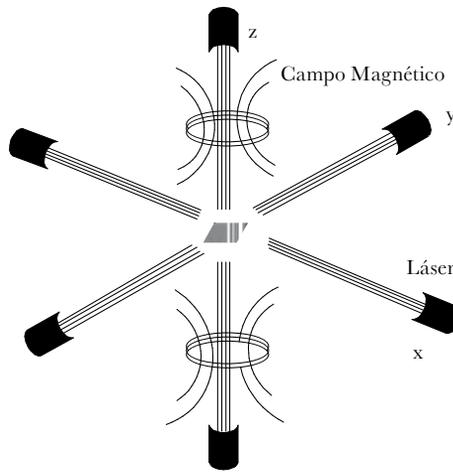


Figura V.7. Arreglo experimental para obtener un BEC.

Dado que los átomos más fríos tenían una tendencia a escurrirse del centro de la trampa, “como lo harían bolitas en un recipiente con un orificio en el medio”, se diseñó una técnica para mantener el “hueco” en circulación más rápido que el tiempo necesario para que los átomos reaccionaran.

De este modo pudo obtenerse un BEC de unos 2000 átomos de rubidio, que se comportaba como un solo átomo gigante, un estado de la materia que puede asimilarse a la contraparte atómica de la luz de un láser: *el condensado es a la materia ordinaria como la luz de un láser es a la luz de una lámpara incandescente.*

Distribución de velocidades de un Condensado de Bose-Einstein

En la lámina V.1 se muestra la distribución de velocidades de un BEC. La región I corresponde a las partículas más rápidas, las regiones II y III a las más lentas. La altura es proporcional al número de partículas en un pequeño intervalo de velocidades.

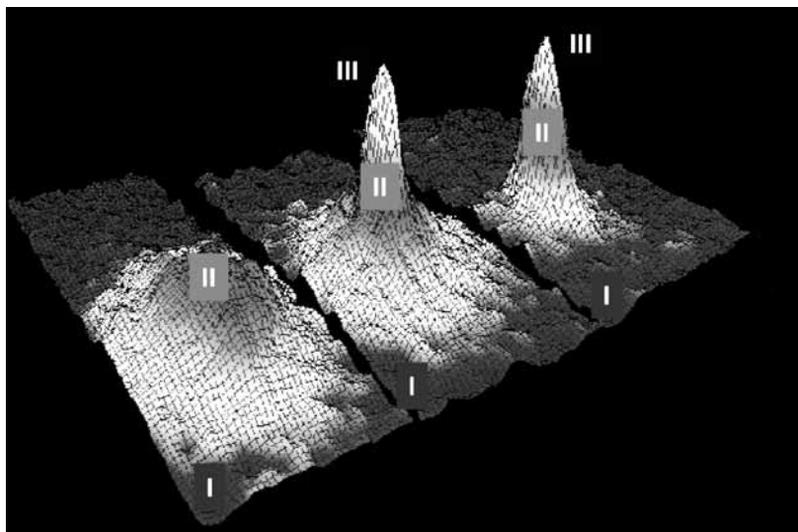


Lámina V.1. Distribución de velocidades en un BEC en dos dimensiones. Imagen proporcionada por Mike Mattews, miembro del grupo del laboratorio JILA de la Universidad de Boulder, Colorado, EUA.

Conclusiones

- La descripción mecánico-estadística de un sistema de partículas, rigurosamente, debe tener en cuenta la ***naturaleza cuántica*** de las partículas. De allí se obtiene correctamente el ***límite clásico*** cuando:

$$e^{\beta\mu} \ll 1$$

- Las ***propiedades de simetría de la función de onda*** de un sistema de partículas determinan dos tipos de estadísticas: la de *Fermi-Dirac*, para *férmiones* (o partículas de espín semientero) y la de *Bose-Einstein*, para *bosones* (o partículas de espín entero).
- Los *electrones en un metal* representan un ejemplo de aplicabilidad de la estadística de Fermi-Dirac a un ***gas ideal de fermiones***.
- Los ***bosones con masa en reposo nula***, como los fotones, responden a un *caso particular* de estadística de Bose-Einstein.
- La estadística de Bose-Einstein para bosones de masa en reposo no nula predice, a temperaturas suficientemente bajas, el fenómeno singular de una ***transición de fase en un gas ideal***: condensación de Bose-Einstein.
- La condensación de Bose-Einstein se manifiesta, en forma indirecta, en los fenómenos de superfluidez y superconductividad en metales.
- La observación de un BEC ha podido realizarse sólo recientemente y constituye un ***nuevo estado de la materia***.

Bibliografía recomendada

Sobre estadísticas cuánticas, véanse las referencias 3 y 13 de la bibliografía general; para el gas de electrones en un metal, la referencia 3; para la condensación de Bose-Einstein, las referencias 3 y 15; para el cálculo de integrales, véase el apéndice matemático de la referencia 17.

Problemas

V.1. Obtenga las ecuaciones V.2.15 y V.2.16.

V.2. Muestre que: $(df/d\varepsilon)_{\varepsilon=\mu} = -\beta/4$

donde $f(\varepsilon, T)$ es la función de Fermi. Usando este resultado, muestre que f cae a 0.25 para $\varepsilon \approx \mu + k_B T$ y que f sube a 0.75 para $\varepsilon \approx \mu - k_B T$. Esto significa que el mayor cambio en f ocurre en un intervalo de aproximadamente: $2k_B T$.

V.3. Utilizando el resultado del problema anterior obtenga una estimación del número de electrones en un metal promovidos desde energías justo por debajo de ε_F a energías justo por encima de ε_F al pasar de $T = 0$ a T . Obtenga una estimación del incremento de energía y, por consiguiente, una del calor específico. Compare este resultado obtenido semicuantitativamente con el resultado riguroso dado por la ecuación V.4.11.

V.4. Estime la presión de un gas ideal de electrones a $T \rightarrow 0$.

V.5. Halle el número de fotones por metro cúbico que tienen una frecuencia entre ν_{max} y $1.05 \nu_{max}$ en un campo de radiación de cuerpo negro a 300 K.

V.6. Demuestre que:

a) la función de partición de un gas de fotones es:

$$\ln \Xi = \left(\frac{8\pi^5 V}{45} \right) \left(\frac{k_B T}{h c} \right)^3$$

b) la energía total de dicho gas puede escribirse como:

$$U = \left(\frac{8\pi^5 V}{15} \right) \frac{(k_B T)^4}{(hc)^3}$$

c) la entropía está dada por: $S = \frac{4}{3} \frac{U}{T}$

d) la presión de radiación por: $P = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$

V.7. La condición V.6.9 no sólo define la temperatura crítica para la condensación de Bose-Einstein, expresada por la ecuación V.6.10, sino también el volumen específico crítico: $v_C = \Lambda^3 / g_0 F_{3/2}(1)$.

Si se considera un volumen V que tiende a infinito ($V \rightarrow \infty$), muestre que el gas de bosones obedece a la ecuación de estado:

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{g_0 F_{5/2}(\lambda)}{\Lambda^3} \quad \text{para } v > v_C$$

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{g_0 F_{5/2}(1)}{\Lambda^3} \quad \text{para } v < v_C$$

Analice su comportamiento gráficamente en el plano (P, v) a diferentes T . Compare la condensación de Bose-Einstein con la transición de fase líquido vapor en un fluido clásico.

V.8. Muestre que la presión de vapor de un condensado de Bose-Einstein cumple con la ecuación de Clausius-Clapeyron con un calor latente de transformación dado por: $\ell = [F_{5/2}(1)/F_{3/2}(1)] (5/2) k_B T$.

Este hecho caracteriza a la condensación de Bose-Einstein como una transición de fase de primer orden.

VI. SISTEMAS FUERA DEL EQUILIBRIO

Hasta aquí, hemos estudiado la mecánica estadística de sistemas en equilibrio. En la naturaleza, sin embargo, el equilibrio térmico es más bien una excepción que una regla. En muchos casos un sistema evoluciona en el tiempo partiendo de un estado inicial que puede estar bastante alejado del estado de equilibrio. La *relajación* de un sistema tal hacia otro estado estacionario (en el que los observables fluctuarán alrededor de sus valores medios) depende de las propiedades dinámicas específicas del sistema y no puede describirse en el marco de la mecánica estadística del equilibrio. La manera de estudiar un sistema fuera del equilibrio es determinando la ***evolución temporal de la distribución de probabilidad de sus estados*** r , $P_r(t)$, en términos de ***probabilidades de transición***, W_{rs} , que representan la rapidez con que el sistema pasa de un estado r a otro estado s . Son estas probabilidades de transición las que incorporan las propiedades dinámicas microscópicas del sistema.

Al examinar la velocidad con que el sistema se aproxima al equilibrio, encontraremos una propiedad fundamental que relaciona esa velocidad de relajación con las fluctuaciones espontáneas del sistema en equilibrio, el ***teorema de disipación-fluctuación***.

1. El problema del caminante al azar

Comenzaremos por estudiar uno de los problemas más simples de la mecánica estadística de sistemas fuera del equilibrio, el caminante al azar. Este proceso, a pesar de su sencillez, tiene una increíble cantidad de aplicaciones.

Para facilitar este estudio, consideraremos la versión unidimensional: una partícula se mueve sobre una línea recta realizando saltos de longitud unitaria en forma totalmente al azar hacia la derecha o hacia la izquierda. El tiempo t se considera discreto. Si $s(t)$ representa la posición del caminante al tiempo t , el proceso aleatorio puede describirse por la ecuación:

$$s(t+1) = s(t) + X(t) \quad (\text{VI.1.1})$$

donde $X(t) = \pm 1$ es una variable aleatoria que cumple las condiciones:

$$\langle X(t) \rangle = 0 \quad ; \quad \langle X(t) X(t') \rangle = \delta_{tt}, \quad (\text{VI.1.2})$$

siendo δ_{tt} la delta de Kronecker ($\delta_{tt} = 1$ si $t = t'$ y $\delta_{tt} = 0$ si $t \neq t'$). Estas condiciones significan que en promedio se realizan tantos saltos hacia la derecha como hacia la izquierda y que cada salto es estadísticamente independiente de los demás.

Un proceso aleatorio (o **proceso estocástico**) como éste, en el que **cada estado depende solamente del estado anterior** y no de la historia del sistema, se denomina **proceso de Markov**.

En todo proceso estocástico es imposible predecir la trayectoria espacio-temporal que seguirá la partícula. Lo que sí es posible, es predecir la evolución temporal de la distribución

de probabilidad $P_s(t)$, de encontrar al caminante en la posición s al tiempo t . En efecto, dado que existe una probabilidad de transición $W_+ = \frac{1}{2}$ de realizar un salto $X = +1$, y $W_- = \frac{1}{2}$ de realizar un salto $X = -1$, podemos escribir:

$$\begin{aligned} P_s(t+1) &= W_+ P_{s-1}(t) + W_- P_{s+1}(t) \\ &= \frac{1}{2} [P_{s-1}(t) + P_{s+1}(t)] \end{aligned} \quad (\text{VI.1.3})$$

Esta ecuación, que determina la evolución temporal de $P_s(t)$. Se denomina **ecuación maestra**. Si la partícula está inicialmente en el origen, $P_s(0) = \delta_{s,0}$, la solución de la ecuación maestra se obtiene como:

$$P_s(t) = \begin{cases} \frac{1}{2^t} \binom{t}{(t+s)/2} & \text{si } (t+s) \text{ es par} \\ 0 & \text{si } (t+s) \text{ es impar} \end{cases} \quad (\text{VI.1.4})$$

Ahora consideraremos la versión continua, en espacio y tiempo, del caminante al azar unidimensional. Para ello supondremos que el caminante puede desplazarse una distancia $\xi(t)dt$ en un intervalo de tiempo dt , donde $\xi(t)$ es una variable aleatoria con las propiedades:

$$\begin{aligned} \langle \xi(t) \rangle &= 0 \\ \langle \xi(t) \xi(t') \rangle &= \Gamma \delta(t-t') \end{aligned} \quad (\text{VI.1.5})$$

Esto significa que $\xi(t)$ es una variable aleatoria con una distribución gaussiana (por el teorema del límite central) centrada en cero, con dispersión Γ , y que cada salto es inde-

pendiente de los demás. Una variable aleatoria de tal tipo se denomina **ruido blanco gaussiano**.

Con esto, podemos fácilmente ver que el proceso aleatorio está descrito por la ecuación:

$$\frac{\partial s(t)}{\partial t} = \xi(t) \quad (\text{VI.1.6})$$

denominada **ecuación de Langevin**. Esta ecuación y sus variantes describen una cantidad de fenómenos como el movimiento browniano, las fluctuaciones en circuitos eléctricos, el crecimiento de películas por deposición aleatoria de partículas sobre una superficie, entre otros.

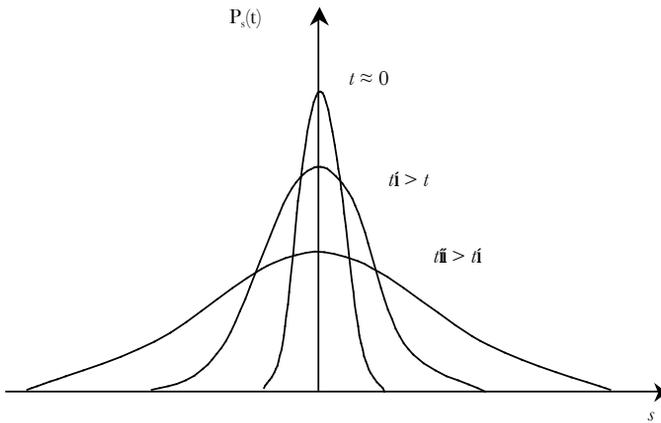


Figura VI.1. La solución de la ecuación de Fokker-Planck. Se comporta como una gaussiana cuya dispersión aumenta linealmente con t .

Puede mostrarse que el equivalente continuo de la ecuación maestra para el caminante al azar es ahora:

$$\frac{\partial P_s(t)}{\partial t} = \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 P_s(t)}{\partial s^2} \quad (\text{VI.1.7})$$

denominada *ecuación de Fokker-Planck*, cuya solución es:

$$P_s(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Gamma t}} e^{-s^2/2\Gamma t} \quad (\text{VI.1.8})$$

Esto se comporta como una gaussiana cuya dispersión, $\langle s^2 \rangle = \Gamma t$, aumenta linealmente con t , como podemos ver en la figura VI.1.

Ya hemos introducido los conceptos básicos en el caso simple del caminante aleatorio unidimensional, ahora generalizaremos la ecuación maestra para un proceso estocástico de Markov cualquiera.

2. Ecuación maestra

Sea $P_s(t)$ la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado “ s ” al tiempo “ t ”. El sistema realiza transiciones de un estado “ s ” a otro “ r ” en forma espontánea con una *probabilidad de transición por unidad de tiempo* W_{sr} . Notemos que W_{sr} es en realidad una “velocidad de transición”, por lo tanto su valor no es necesariamente menor que 1 y además depende de la escala de tiempo. Estas velocidades de transición deberán ser determinadas en función de las propiedades microscópicas del sistema.

Si cada transición depende sólo del estado anterior y no de la historia del sistema (proceso de Markov), entonces podemos escribir:

$$P_s(t+dt) = P_s(t) \left(1 - \sum_r W_{sr} dt \right) + \sum_r P_r(t) W_{rs} dt$$

El primer término representa la probabilidad de que el sistema ya se encuentre en el estado “ s ” al tiempo t y de que no efectúe ninguna transición en el dt siguiente. El segundo término, en cambio, representa la probabilidad de que el sistema esté en cualquier otro estado “ r ” \neq “ s ” al tiempo t y de que efectúe una transición al estado “ s ” en el dt siguiente.

De la ecuación anterior, se obtiene inmediatamente la ecuación diferencial:

$$\frac{\partial}{\partial t} P_s(t) = \sum_r [P_r(t) W_{rs} - P_s(t) W_{sr}] \quad (\text{VI.2.1})$$

que es la **ecuación maestra**, válida en general para cualquier proceso de Markov.

Notemos que la ecuación (VI.2.1) puede escribirse en forma vectorial como:

$$\partial_t |P(t)\rangle = -L |P(t)\rangle \quad (\text{VI.2.2})$$

donde L se denomina **operador de Liouville**, cuyos elementos matriciales son:

$$\langle r | L | s \rangle = -W_{rs} + \delta_{rs} \sum_q W_{sq} \quad (\text{VI.2.3})$$

Por lo tanto, la solución formal de la ecuación maestra viene dada por:

$$|P(t)\rangle = \exp(-L t) |P(0)\rangle \quad (\text{VI.2.4})$$

donde $|P(0)\rangle$ denota la distribución de probabilidad inicial del sistema. Por lo tanto la solución requiere de la diagonalización del operador L , lo que usualmente es muy complicado.

Aquí nos detendremos para analizar algunos hechos de fundamental importancia.

Irreversibilidad

Dado que en la ecuación maestra el tiempo t entra linealmente en la primera derivada, aquella resulta **no ser invariante si t se invierte a $(-t)$** . Por lo tanto la ecuación representa el comportamiento **irreversible** de un sistema, siendo totalmente distinta de las ecuaciones de movimiento microscópicas detalladas, como la ecuación de Schrödinger o la de Newton, que son invariantes frente a la reversión del tiempo.

Hermiticidad

Como los elementos de L son reales y como no hay invariancia ante la reversión del tiempo, resulta que el **operador de Liouville es no-hermítico**. Una consecuencia de esto es que L puede tener autovalores complejos conjugados, que indican un comportamiento oscilatorio del sistema. Estos modos oscilantes han sido observados en efecto, en algunas reacciones químicas.

Principio de balance detallado

Cuando el sistema está en equilibrio la distribución de probabilidades debe ser estacionaria en el tiempo e igual a la distribución del conjunto canónico que corresponda. Por lo tanto,

en el equilibrio, $\frac{\partial P_s(s)}{\partial t} = 0$, condición que se cumple si:

$$\boxed{P_s^{eq} W_{sr} = P_r^{eq} W_{rs}} \quad (\text{VI.2.5})$$

Esto nos dice que las transiciones de un estado s a otro r son tan frecuentes como las del estado r al s .

Ahora bien, para un sistema que está fuera del equilibrio pero que evoluciona hacia él, y como las W_{sr} solamente dependen de las propiedades dinámicas microscópicas (que no tienen por qué ser diferentes en el equilibrio que fuera de él), resulta razonable que las W_{sr} cumplan con la ecuación VI.2.5, que se denomina ***principio de balance detallado***, en el proceso de aproximación al equilibrio. Así, el principio de balance detallado resulta ser condición suficiente (aunque no necesaria) para que el sistema alcance el equilibrio.

Linealidad

Como el operador de Liouville es lineal, la misma ecuación maestra es válida para cualquier momento de la distribución de probabilidad, en particular para el valor medio de cualquier observable.

3. Resonancia magnética

Para ilustrar el uso de la ecuación maestra estudiaremos la resonancia magnética nuclear en un material que supondremos contiene N núcleos de espín $1/2$ y que la interacción entre ellos es despreciable. Si el material se coloca en un campo magnético H , cada espín podrá alinearse paralelo (o antiparalelo) al campo, con energía $\varepsilon_+ = -\mu H$ ($\varepsilon_- = \mu H$), donde μ es el momento magnético del núcleo.

Sea \mathcal{N}_+ el número de espines paralelos al campo y \mathcal{N}_- el número de espines antiparalelos, de tal modo que $\mathcal{N}_+ + \mathcal{N}_- = \mathcal{N}$.

La energía total del sistema puede considerarse como la suma de tres términos:

$$E = E_H + E_{red} + E_{int} \quad (\text{VI.3.1})$$

Aquí E_H es la interacción de los espines con el campo H , E_{red} es la energía de los demás grados de libertad de la red de átomos que componen el material y no tiene ningún efecto en éste estudio, y E_{int} es la energía de interacción de los espines con la red (que hace las veces de baño térmico). Esta última es la que da lugar a transiciones entre los posibles estados de espín de los núcleos (por ejemplo, el μ de un núcleo que está vibrando en la red, produce un campo magnético fluctuante en las posiciones de los otros núcleos y dicho campo induce transiciones).

Sean W_{+-} y W_{-+} las velocidades de transición entre los dos estados posibles de un espín. Como el estado de un espín en el equilibrio responde a la distribución canónica, aplicando el principio de balance detallado resulta que:

$$\frac{W_{-+}}{W_{+-}} = \frac{e^{-\beta \epsilon_+}}{e^{-\beta \epsilon_-}} = e^{-\beta (\epsilon_- - \epsilon_+)} \quad (\text{VI.3.2})$$

Pero:

$$\beta (\epsilon_- - \epsilon_+) = 2\beta\mu H$$

entonces, como $m \approx 5 \times 10^{-24} \text{ erg/gauss}$, para campos de intensidad considerable, digamos $H \approx 10^4 \text{ gauss}$, tenemos que:

$$\beta\mu H \approx \frac{5 \times 10^{-4}}{T} \ll 1$$

desigualdad que se cumple aun a temperaturas muy bajas.

Entonces, podemos desarrollar la exponencial de la ecuación (VI.3.2) y quedarnos con el término lineal en $\beta\mu H$, con lo que podemos poner:

$$W_{+ -} = W$$

$$W_{- +} = W(1 + 2\beta\mu H) \quad (\text{VI.3.3})$$

Por otra parte, generalizando aún más el sistema, podemos considerar que el campo H es un campo alterno con frecuencia angular ω . Para que este campo induzca transiciones adicionales en los estados de los espines deberá ser: $\hbar\omega \approx \epsilon_- - \epsilon_+ = 2\mu H$, es decir, si $H \approx 10^4$ gauss, entonces ω se encuentra típicamente en el intervalo de radio-frecuencias, del orden de 10^{-8} s^{-1} .

Notemos que, debido a la simetría de las oscilaciones de H , éste contribuirá con un mismo término, ω , a las velocidades de transición $W_{+ -}$ y $W_{- +}$.

Por lo tanto las velocidades totales de transición ($W_{+ -} + \omega$) y ($W_{- +} + \omega$) no verificarán el principio de balance detallado y no se puede afirmar que el sistema evolucionará hacia el estado de equilibrio dado por la distribución canónica.

Para estudiar la evolución del sistema, podemos escribir la ecuación maestra directamente para $\mathcal{N}_+(t)$ y $\mathcal{N}_-(t)$, que resulta ser el sistema de ecuaciones:

$$\frac{d \mathcal{N}_+}{d t} = \mathcal{N}_- (W_{- +} + \omega) - \mathcal{N}_+ (W_{+ -} + \omega)$$

$$\frac{d \mathcal{N}_-}{d t} = \mathcal{N}_+ (W_{+ -} + \omega) - \mathcal{N}_- (W_{- +} + \omega) \quad (\text{VI.3.4})$$

Conviene introducir la variable $n \equiv \mathcal{N}_+ - \mathcal{N}_-$, es decir, la diferencia de poblaciones, con lo que, si restamos las ecuaciones y consideramos que $n \ll \mathcal{N}$, obtenemos:

$$\frac{dn}{dt} = -2(W + \omega)n + 2\beta\mu W\mathcal{N} \quad (\text{VI.3.5})$$

Analicemos las soluciones de esta ecuación en distintos casos de interés.

Equilibrio

El estado de equilibrio está caracterizado por las condiciones $dn/dt = 0$ y $\omega = 0$. Con esto, se obtiene de la ecuación (VI.3.5):

$$n_{eq} = \mathcal{N}\beta\mu H \quad (\text{VI.3.6})$$

que es justamente el valor del exceso de espines (+), respecto de los espines (-), esperado de acuerdo con la distribución canónica. Sobre esta base, la ecuación VI.3.5 puede escribirse como:

$$\frac{dn}{dt} = -2W(n + n_{eq}) - 2\omega n \quad (\text{VI.3.7})$$

Campo magnético constante, $\omega = 0$

En este caso, integrando la ecuación VI.3.7 obtenemos la solución:

$$n(t) = n_{eq} + [n(0) - n_{eq}]e^{-2Wt} \quad (\text{VI.3.8})$$

Es decir, cualquiera que sea el exceso de población inicial $n(0)$, $n(t)$ evoluciona hacia el valor de equilibrio n_{eq} con un **tiempo de relajación** característico:

$$\tau = (2W)^{-1} \quad (\text{VI.3.9})$$

Esto significa que, cuanto mayor es la interacción de los espines con el baño térmico (la red), menor será el tiempo de relajación y el sistema evolucionará más rápidamente hacia el equilibrio.

Acoplamiento débil con la red

Supongamos ahora que el acoplamiento de los espines con la red es muy débil, de manera que W es despreciable frente a ω . En tal caso, la ecuación VI.3.7 se convierte en: $dn / dt = -2\omega n$, cuya solución es:

$$n(t) = n(0) e^{-2\omega t} \quad (\text{VI.3.10})$$

Es decir, el exceso de población se anula exponencialmente con un tiempo característico $(2\omega)^{-1}$. Esto significa que inicialmente se absorbe potencia del campo de radio-frecuencias, pero ésta no se disipa, ya que el sistema de espines está prácticamente aislado ($W \approx 0$), sino que se invierte en aumentar la temperatura de los espines, quienes terminan por igualar las poblaciones \mathcal{N}_+ y \mathcal{N}_- , y no hay ulterior absorción de potencia.

Acoplamiento fuerte con la red y campo de radiofrecuencias

Éste es el caso general, cuya evolución temporal se estudiará en los problemas. Aquí simplemente queremos destacar que,

al haber disipación de potencia de los espines hacia la red (baño térmico cuya temperatura no variará apreciablemente), podrá observarse la absorción de potencia de radio-frecuencias en estado estacionario. En dicho estado, $dn / dt = 0$ con lo que obtenemos:

$$n = \frac{n_{eq}}{1 + (\omega / W)} \quad (\text{VI.3.11})$$

Esto significa que n *es menor que su valor de equilibrio* y es tanto menor cuanto mayor sea ω / W .

4. Procesos de reacción-difusión

Tanto el problema del caminante aleatorio como el de la resonancia magnética, que hemos tratado anteriormente, son procesos de **una** partícula (en el caso de la resonancia tenemos \mathcal{N} espines, pero que no interactúan entre sí y el problema se reduce al de **un** espín en contacto con un baño térmico). Ahora incursionaremos en una clase más general de problemas que involucran muchas partículas. Por simplicidad nos restringiremos a **sistemas unidimensionales** que pueden ser descriptos por \mathcal{N} sitios, cada uno de los cuales puede estar ocupado por algún tipo de partícula o puede estar vacío.

Simplificando aún más, si tenemos un solo tipo de partículas, digamos A , un estado s del sistema está determinado por un conjunto de \mathcal{N} números de ocupación, σ_i ($i = 1, \dots, \mathcal{N}$), que indican si cada sitio i está ocupado ($\sigma_i = 1$) o vacío ($\sigma_i = 0$):

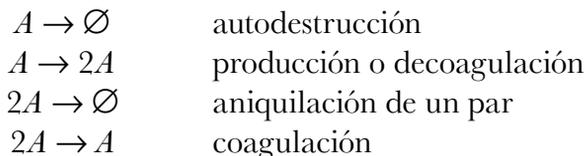
$$s = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{\mathcal{N}}) \quad (\text{VI.4.1})$$

Esto significa que el sistema tiene 2^N estados posibles y, en notación matricial, $|P\rangle$ tiene 2^N componentes y L es una matriz de $2^N \times 2^N$ (!).

Una clase general de procesos que tienen un interés especial son los procesos de **reacción-difusión**, es decir, las partículas pueden **difundir** saltando de un sitio a otro y además pueden **reaccionar**. Esta clase de procesos tiene una gran cantidad de aplicaciones en la física, en la química, en la biología y en la ecología.

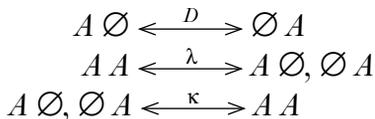
Tal vez el ejemplo más conocido sean las reacciones químicas que ocurren sobre la superficie de un catalizador, donde las especies reactantes difunden y cuando se encuentran dos de ellas, reaccionan.

En el caso simple en que tenemos un solo tipo de partículas, A , los tipos de reacción más comunes que pueden ocurrir son:



donde \emptyset representa un sitio vacío.

Supongamos un proceso en el que las partículas A pueden difundir y sufrir las reacciones de coagulación y decoagulación. Este ejemplo se denomina **modelo de coagulación**. Si nos fijamos en los estados posibles de un par de sitios $i, i + 1$, pueden ocurrir las siguientes transiciones:



donde D , λ y κ son las velocidades de transición de difusión, de decoagulación y de coagulación, respectivamente.

Para ese par de sitios $i, i + 1$, podemos definir la matriz local de transición L_i de la siguiente manera:

$$L_i = \begin{array}{c} \emptyset\emptyset \\ A\emptyset \\ \emptyset A \\ AA \end{array} \begin{array}{cccc} \emptyset\emptyset & A\emptyset & \emptyset A & AA \\ \left(\begin{array}{cccc} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D + \kappa & -D & -\lambda \\ 0 & -D & D + \kappa & -\lambda \\ 0 & -\kappa & -\kappa & 2\lambda \end{array} \right) \end{array} \quad (\text{VI.4.2})$$

donde hemos usado la ecuación VI.2.3 para calcular los elementos matriciales.

Puede demostrarse que el operador de Liouville L viene dado en término de L_i mediante:

$$L = \sum_{i=1}^{N-1} 1 \otimes 1 \otimes \dots \otimes L_i \otimes \dots 1 \quad (\text{VI.4.3})$$

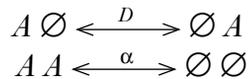
donde 1 es la matriz unitaria: $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ y “ \otimes ” representa el producto tensorial. Por ejemplo, el producto tensorial entre dos matrices: $\begin{pmatrix} a_1 & a_2 \\ a_3 & a_4 \end{pmatrix}$ y $\begin{pmatrix} b_1 & b_2 \\ b_3 & b_4 \end{pmatrix}$ es:

$$\begin{pmatrix} a_1 & a_2 \\ a_3 & a_4 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} b_1 & b_2 \\ b_3 & b_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \begin{pmatrix} b_1 & b_2 \\ b_3 & b_4 \end{pmatrix} & a_2 \begin{pmatrix} b_1 & b_2 \\ b_3 & b_4 \end{pmatrix} \\ a_3 \begin{pmatrix} b_1 & b_2 \\ b_3 & b_4 \end{pmatrix} & a_4 \begin{pmatrix} b_1 & b_2 \\ b_3 & b_4 \end{pmatrix} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} a_1 b_1 & a_1 b_2 & a_2 b_1 & a_2 b_2 \\ a_1 b_3 & a_1 b_4 & a_2 b_3 & a_2 b_4 \\ a_3 b_1 & a_3 b_2 & a_4 b_1 & a_4 b_2 \\ a_3 b_3 & a_3 b_4 & a_4 b_3 & a_4 b_4 \end{pmatrix}$$

Esto da una idea de la complejidad del problema, cuya solución exacta requiere la diagonalización de L .

Otro modelo muy estudiado es el **modelo de aniquilación**, en el que entre un par de sitios $i, i + 1$ pueden ocurrir las transiciones:



donde D sigue siendo la velocidad de difusión y α es la velocidad de aniquilación de pares. Para este modelo:

$$L_i = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\alpha \\ 0 & D & -D & 0 \\ 0 & -D & D & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{VI.4.4})$$

Por métodos matriciales se demuestra que **ambos modelos son equivalentes** y están relacionados a través de una transformación de similaridad.

La solución exacta de estos modelos se obtiene a través de un álgebra matricial muy compleja, que escapa a los objetivos de este curso. Por lo tanto nos limitaremos a obtener soluciones mediante aproximaciones de campo medio; un camino mucho más intuitivo.

Aproximación de campo medio

La aproximación de campo medio en un proceso de difusión-reacción consiste en suponer que las partículas están **uniformemente distribuidas** en el espacio, ignorando fluctuaciones de la densidad que se producen por efecto de la reacción y de un mezclado lento de las partículas. Es decir, la aproximación será válida en una escala en la que el mezclado difusivo sea bastante fuerte para suavizar estructuras espaciales. En especial valdrá en espacios de muchas dimensiones, donde el mezclado difusivo es más eficiente.

La ecuación de campo medio puede construirse directamente considerando un balance de pérdidas y ganancias que afectan la densidad homogénea de las partículas, $\rho(t)$. Para el modelo de coagulación, el proceso $A \xleftarrow{\kappa} 2A$ ocurre con una velocidad proporcional a $\kappa \rho(t)$, contribuyendo a un incremento de $\rho(t)$; mientras que el proceso $2A \xrightarrow{\lambda} A$ ocurre con una velocidad proporcional a $\lambda \rho^2(t)$ (hace falta que se encuentren dos partículas) y contribuye a la disminución de $\rho(t)$.

Por lo tanto, ignorando la difusión (ya que hemos supuesto que el mezclado difusivo es suficientemente fuerte para que $\rho(t)$ sea espacialmente uniforme), podemos escribir:

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = \kappa \rho(t) - \lambda \rho^2(t) \quad (\text{VI.4.5})$$

Notemos en primer lugar que esta aproximación de campo medio es válida en general para un espacio de d dimensiones. En segundo lugar, vemos que predice *dos puntos fijos* para $\kappa > 0$: un punto fijo inestable, $\rho = 0$, y un punto fijo estable $\rho = \kappa / \lambda$. El significado físico de estos puntos fijos es claro: el sistema vacío permanece como tal, pero ante una

perturbación (como agregar algunas partículas), evoluciona rápidamente hacia un estado estacionario activo (donde las partículas son coaguladas y decoaguladas) $\rho = \kappa/\lambda > 0$. Este último estado es estable, ya que si agregamos o quitamos algunas partículas, el sistema rápidamente recupera la densidad estacionaria.

Partiendo de un estado inicial $\rho(0) = 1$, la solución de la ecuación VI.4.5 resulta:

$$\rho(t) = \frac{\kappa}{\lambda - (\lambda - \kappa) e^{-\kappa t}} \quad (\text{VI.4.6})$$

En el límite $\kappa \rightarrow 0$ (la decoagulación es despreciable), los dos puntos fijos se reducen a uno solo ($\rho = 0$) y la dinámica se hace mucho más lenta. En efecto, para $\kappa \rightarrow 0$ tenemos:

$$\lim_{\kappa \rightarrow 0} \rho(t) = \frac{1}{1 + \lambda t} \quad (\text{VI.4.7})$$

Es decir, el sistema evoluciona indefinidamente hacia la extinción de las partículas, cuya densidad decae asintóticamente con la ley de potencia:

$$\rho(t) \approx t^{-1} \quad (\text{VI.4.8})$$

La estabilidad de la solución de campo medio frente a perturbaciones inhomogéneas de la densidad, puede estudiarse agregando a la ecuación un término difusivo:

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = \kappa \rho(\vec{r}, t) - \lambda \rho^2(\vec{r}, t) + D \nabla^2 \rho(\vec{r}, t) \quad (\text{VI.4.9})$$

donde necesariamente la densidad deberá depender también de la posición \vec{r} . En el modelo de coagulación (y/o de aniqui-

lación), el término difusivo suprime perturbaciones de corta longitud de onda y ayuda a estabilizar las soluciones homogéneas.

Sin embargo, en algunas reacciones químicas en las que intervienen diferentes especies, el término difusivo puede tener un efecto desestabilizante y llevar a la **formación de patrones**, fenómeno que ha abierto un campo nuevo de investigación.

Un fenómeno de este tipo aparece, por ejemplo, en la reacción de oxidación de CO ($\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) sobre una superficie de Pt (100) que reconstruye de una geometría cuadrada a una hexagonal. Bajo ciertas condiciones, la reacción se propaga sobre un “frente de reacción” que adopta los patrones representados en la lámina VI-1, que muestra resultados de simulación por computadora.

Es notable que procesos de reacción-difusión, descritos por una ecuación maestra lineal, puedan presentar comportamientos no-lineales. Esto ocurre al estudiar densidades *coarse-grained*, es decir, cantidades promediadas sobre su entorno que a su vez se comportan como observables en el espacio de configuraciones, que pueden evolucionar de acuerdo con leyes no-lineales. La aproximación de campo medio, ecuación VI.4.9, ilustra claramente lo que estamos diciendo.

Influencia de las fluctuaciones

Si bien la ecuación VI.4.9 incluye la difusión de partículas, se sigue ignorando el efecto de las fluctuaciones y correlaciones espaciales. Para tener en cuenta esto, debe usarse la **ecuación de Langevin completa**, que para el **modelo de aniquilación** sería:

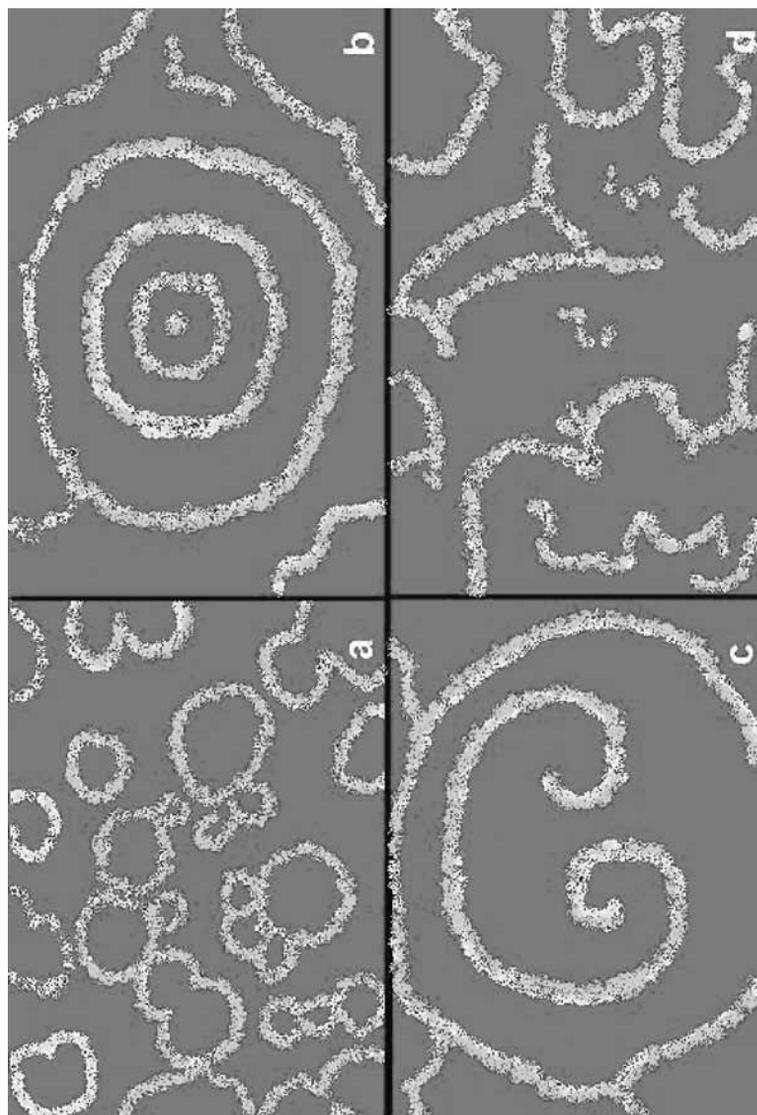


Lámina VI.1. Frentes de reacción en la oxidación de CO/Pt(100). Patrones: a) burbujas, b) blanco, c) espiral, d) aleatorio.

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\lambda \rho^2(\vec{r}, t) + D \nabla^2 \rho(\vec{r}, t) + \xi(\vec{r}, t) \quad (\text{VI.4.10})$$

donde $\xi(\vec{r}, t)$ es un ruido gaussiano que tiene en cuenta las fluctuaciones de densidad en el punto \vec{r} al tiempo t , debidas a la reacción. En particular, en este caso, ξ es una variable aleatoria con las propiedades:

$$\langle \xi(\vec{r}, t) \rangle = 0 \quad (\text{VI.4.11})$$

$$\langle \xi(\vec{r}, t) \xi(\vec{r}', t') \rangle = \Gamma \rho^2(\vec{r}, t) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t')$$

Tal modelo ha podido resolverse exactamente sólo en una dimensión, a través del álgebra matricial; mientras que para otras dimensiones se debió abordar mediante simulación computacional.

Los resultados para el comportamiento asintótico de la densidad $\rho(t)$ **dependen de la dimensionalidad** d del espacio:

$$\rho(t) \approx \begin{cases} t^{-d/2} & \text{para } d < 2 \\ t^{-1} \ln t & \text{para } d = d_c = 2 \\ t^{-1} & \text{para } d > 2 \end{cases} \quad (\text{VI.4.12})$$

Notemos que para $d < 2$ (en particular $d = 1$) el comportamiento asintótico de $\rho(t)$ **difiere notablemente** del predicho por la aproximación de campo medio. En tal caso se dice que el ruido es **relevante**. El caso $d = 2$ es un caso límite para el que el comportamiento se aparta levemente del predicho por el campo medio (a través de un factor logarítmico) y se dice

que el ruido es *marginal*. A partir de esa dimensionalidad crítica, $d > d_c = 2$, el comportamiento coincide con el predicho por el campo medio y el ruido se denomina *irrelevante*. Los resultados VI.4.12 valen aún en el caso de *dimensionalidad no entera* (geometría fractal).

Un modelo ecológico

Completaremos nuestro estudio de los procesos de reacción-difusión con un modelo ecológico donde intervienen dos especies que compiten por una misma comida. Cada especie, N y n , se reproduce con una velocidad (B y β) proporcional a la cantidad disponible de comida, m , y muere con una velocidad fija (A y α). A su vez, la comida (recurso renovable) crece con una velocidad Q y decae con una velocidad γ proporcionalmente a m . La evolución del sistema puede describirse mediante las ecuaciones:

$$\frac{dN}{dt} = (Bm - A)N \quad (\text{VI.4.13})$$

$$\frac{dn}{dt} = (\beta m - \alpha)n \quad (\text{VI.4.14})$$

$$\frac{dm}{dt} = Q - \gamma m - UN - un \quad (\text{VI.4.15})$$

donde U y u son las velocidades de consumición de comida por parte de la especie N y la n , respectivamente. Se define que *la especie N es fuerte y la especie n es débil* si se cumplen las condiciones:

$$\frac{A}{B} < \frac{\alpha}{\beta} \quad (\text{VI.4.16})$$

$$\frac{A}{B} < \frac{Q}{\gamma}$$

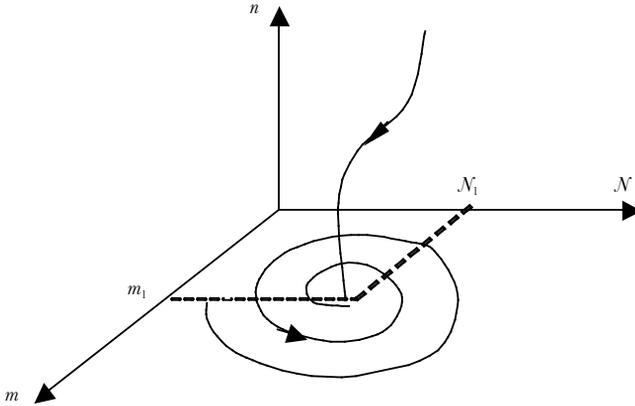


Figura VI.2. Esquema de extinción de la especie débil

Podemos ver inmediatamente que el sistema evoluciona hacia el **punto fijo**:

$$m_1 = \frac{A}{B} \quad ; \quad N_1 = \frac{Q - \gamma m_1}{U} \quad ; \quad n_1 = 0$$

que conduce a la **extinción de la especie débil** (véase la figura VI.2), resultado que se conoce como **teorema ecológico**.

Nos preguntamos ahora si la existencia de ruido en la producción de comida puede posibilitar la coexistencia de las dos especies. La respuesta es **no**, a menos que la especie débil tenga movilidad. Si la especie débil puede difundir y si la producción de comida se altera por un ruido $\xi(\vec{r}, t)$, podemos

pensar que la especie débil pudiera aprovechar su movilidad para visitar las regiones donde la producción de comida es momentáneamente alta y así aumentar sus posibilidades de sobrevivencia. En efecto, bajo estas condiciones el sistema viene descrito por:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{N}(\vec{r}, t)}{\partial t} &= (Bm - A) \mathcal{N}(\vec{r}, t) \\ \frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} &= (\beta m - \alpha) n(\vec{r}, t) + D \nabla^2 n(\vec{r}, t) \\ \frac{\partial m(\vec{r}, t)}{\partial t} &= Q - \gamma m - U \mathcal{N} - u n + \xi(\vec{r}, t) \end{aligned} \right\} \text{(VI.4.17)}$$

donde $\xi(\vec{r}, t)$ tiene las propiedades:

$$\left. \begin{aligned} \langle \xi(\vec{r}, t) \rangle &= 0 \\ \langle \xi(\vec{r}, t) \xi(\vec{r}', t') \rangle &= 2\gamma\theta e^{-|\vec{r} - \vec{r}'|/r_0} \delta(t - t') \end{aligned} \right\} \text{(VI.4.18)}$$

Aquí r_0 indica un “intervalo espacial” de las fluctuaciones de comida, y $\theta = \langle \delta m^2 \rangle$ indica la intensidad de dichas fluctuaciones.

Se demuestra que existe un θ_c por encima del cual la especie fuerte y la débil pueden coexistir (véase la figura VI.3).

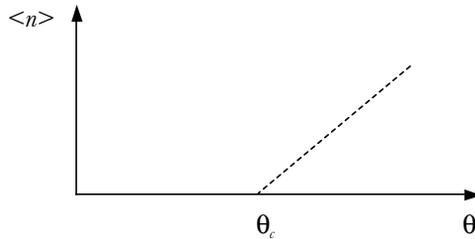


Figura VI.3. Relación entre $\langle n \rangle$ y θ . Por encima de un θ_c pueden coexistir la especie fuerte y la débil.

Lo que ocurre es que, precisamente como lo intuíamos, la movilidad de la especie débil le permite aprovechar los excesos de comida que se producen en forma fluctuante en el espacio y en el tiempo, pudiendo (allí y en ese momento) revertir su decaimiento poblacional. Este es un ejemplo en el que las fluctuaciones, combinadas con efectos difusivos, pueden cambiar totalmente el comportamiento de un sistema.

5. La hipótesis de regresión de Onsager

Un sistema que no está en equilibrio, ya sea porque fue preparado en un estado inicial de no-equilibrio o porque haya sido sacado del equilibrio por una perturbación macroscópica, se relajará hacia el estado de equilibrio termodinámico si se le deja evolucionar libremente. Esto significa que un observable $A(t)$ evolucionará de tal forma que su valor medio al tiempo t (en estado de no-equilibrio) $\bar{A}(t)$, decaerá hacia su valor medio $\langle A \rangle$ correspondiente al estado de equilibrio (y que es independiente del tiempo) de acuerdo con alguna ley (véase la figura VI.4).

Si bien la ecuación maestra en principio nos da $\bar{A}(t)$ (recalquemos que no siempre dicha ecuación es resoluble), nos pregunta-

mos si existe *alguna propiedad general que caracterice el decaimiento de $\bar{A}(t)$ a su valor de equilibrio $\langle A \rangle$, al menos cerca del equilibrio.*

La respuesta, afirmativa, está contenida en la **Hipótesis de Regresión** enunciada como un principio por Lars Onsager en 1930:

La relajación de una perturbación macroscópica de desequilibrio está gobernada por las mismas leyes que controlan la regresión de las fluctuaciones microscópicas espontáneas en un sistema en equilibrio.

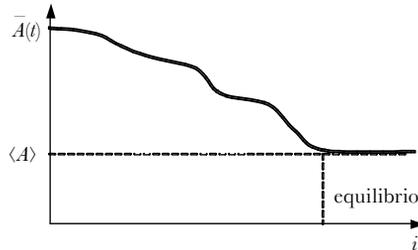


Figura VI.4. Valor medio del observable $A(t)$ en estado de no-equilibrio, en función del tiempo t . Se muestra el decaimiento de acuerdo con alguna ley, hacia su valor medio correspondiente al estado de equilibrio $\langle A \rangle$, que es independiente del tiempo

Para formular este principio de una manera precisa necesitamos en primer lugar, una definición de $\bar{A}(t)$ y luego ver qué tipo de función puede describir la “regresión” de las fluctuaciones. Para simplificar nuestro análisis consideraremos un sistema clásico.

Valor medio de $A(t)$ fuera del equilibrio

En un sistema clásico, una variable dinámica A depende del tiempo a través de la variación temporal de las coordenadas y momentos del sistema, es decir:

$$A(t) = A[\vec{R}(t), \vec{P}(t)] \quad (\text{VI.5.1})$$

donde $\vec{R} = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$ y $\vec{P} = \{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\}$ son los conjuntos de posiciones y momentos para las N partículas que componen el sistema. Pero, dado el punto inicial $[\vec{R}(0), \vec{P}(0)] = (\vec{R}, \vec{P})$ en el espacio de las fases, las leyes de Newton son las que determinan qué punto $[\vec{R}(t), \vec{P}(t)]$ se alcanza al tiempo t . Por lo tanto $A(t)$ es una función del tiempo t y de las condiciones iniciales (\vec{R}, \vec{P}) , hecho que resaltamos poniendo:

$$A(t) = A(t; \vec{R}, \vec{P}) \quad (\text{VI.5.2})$$

Esto nos lleva a interpretar el promedio de $\bar{A}(t)$ fuera del equilibrio, que indicaremos como $\bar{A}(t)$ para distinguirlo del promedio $\langle A \rangle$ en el equilibrio, como el *promedio de $A(t; \vec{R}, \vec{P})$ sobre la distribución de condiciones iniciales*, $F(\vec{R}, \vec{P})$, es decir:

$$\bar{A}(t) = \int d\vec{R} d\vec{P} F(\vec{R}, \vec{P}) A(t; \vec{R}, \vec{P}) \quad (\text{VI.5.3})$$

Fluctuaciones espontáneas en el equilibrio

Cuando el sistema está en equilibrio, el observable $A(t)$ —salvo que sea una constante de movimiento del sistema—fluctúa espontáneamente alrededor de su valor medio $\langle A \rangle$. Sea $\delta A(t)$ la desviación instantánea (o fluctuación), definida por:

$$\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle \quad (\text{VI.5.4})$$

Un comportamiento típico de $\delta A(t)$ se representa en la figura VI.5 y, como puede verse, es bastante caótico.

Sin embargo, a pesar de las apariencias, el comportamiento de $\delta A(t)$ contiene información no caótica que puede extraerse analizando la *función de correlación temporal*:

$$\begin{aligned} C(t) &= \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle \\ &= \langle A(0) A(t) \rangle - \langle A \rangle^2 \end{aligned} \quad (\text{VI.5.5})$$

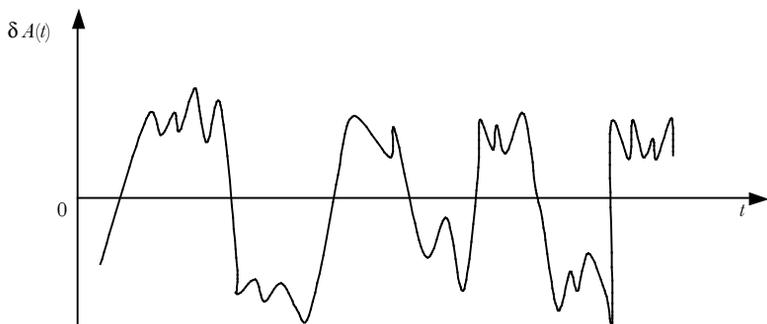


Figura VI.5. Comportamiento caótico típico de la función $\delta A(t)$.

En un sistema en equilibrio $C(t)$ debe depender sólo de la separación temporal y no del instante inicial, es decir, si $t'' - t' = t$:

$$C(t) = \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle = \langle \delta A(t') \delta A(t'') \rangle$$

Para $t \rightarrow 0$, $C(0) = \langle \delta A(0) \delta A(0) \rangle = \langle (\delta A)^2 \rangle$

Cuando $t \rightarrow \infty$, $\delta A(t)$ debe ser estadísticamente independiente de $\delta A(0)$, es decir:

$$C(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \langle \delta A(0) \rangle \langle \delta A(t) \rangle = 0$$

Este *decaimiento de la función de correlación* cuando t aumenta, es lo que se denomina **regresión de las fluctuaciones espontáneas** en la hipótesis de Onsager.

Formulación de la hipótesis de regresión

Ahora estamos en condiciones de formular de manera precisa el principio de Onsager. En efecto, la relajación de $A(t)$ hacia su valor de equilibrio puede medirse como:

$$\Delta \bar{A}(t) / \Delta \bar{A}(0)$$

donde

$$\Delta \bar{A}(t) = \bar{A}(t) - \langle A \rangle$$

mientras que la regresión de las fluctuaciones espontáneas en el equilibrio viene dada por: $C(t)/C(0)$. Por lo tanto, el principio se expresa como:

$$\boxed{\frac{\Delta \bar{A}(t)}{\Delta \bar{A}(0)} = \frac{C(t)}{C(0)}} \quad (\text{VI.5.6})$$

Esta propiedad general, que más adelante demostraremos como **teorema de disipación-fluctuación**, ha posibilitado un notable desarrollo de la mecánica estadística de sistemas que se aproximan al equilibrio.

6. Aplicaciones

Discutiremos ahora la aplicación de la hipótesis de regresión de Onsager a algunos procesos, poniendo de relieve su significado físico y las importantes consecuencias que de él se derivan.

Cinética de reacciones químicas

Consideremos la reacción química simple:



en la que las especies A y B están presentes en bajas concentraciones $C_A(t)$ y $C_B(t)$. Si $k_{AB}(k_{BA})$ es la constante de velocidad para la reacción “ \rightarrow ” (“ \leftarrow ”), podemos poner:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_A(t)}{dt} &= -k_{AB} C_A(t) + k_{BA} C_B(t) \\ \frac{dC_B(t)}{dt} &= k_{AB} C_A(t) - k_{BA} C_B(t) \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI.6.2})$$

Notemos que en este modelo: $\frac{d}{dt}[C_A(t) + C_B(t)] = 0$,

por lo tanto $C_B(t) = \text{cte} - C_A(t)$, y que además, como en el equilibrio se satisface el principio de balance detallado, $\langle C_A \rangle k_{AB} = \langle C_B \rangle k_{BA}$, lo que implica que:

$$\frac{\langle C_B \rangle}{\langle C_A \rangle} = \frac{k_{AB}}{k_{BA}} = K_{eq} \quad (\text{VI.6.3})$$

siendo K_{eq} la constante de equilibrio de la reacción. La solución de la ecuación (VI.6.2) se obtiene inmediatamente como:

$$\Delta C_A(t) = C_A(t) - \langle C_A \rangle = \Delta C_A(0) e^{-t/\tau_r} \quad (\text{VI.6.4})$$

donde τ_r es el tiempo característico de relajación de la reacción y vale:

$$\tau_r = (k_{AB} + k_{BA})^{-1} \quad (\text{VI.6.5})$$

Supongamos ahora que n_A es la variable dinámica cuyo promedio da origen a la concentración observada $C_A(t)$, es decir:

$$n_A \propto C_A(t) \quad (\text{VI.6.6})$$

Entonces, por la hipótesis de regresión:

$$\frac{\Delta C_A(t)}{\Delta C_A(0)} = \frac{\langle \delta n_A(0) \delta n_A(t) \rangle}{\langle (\delta n_A)^2 \rangle} \quad (\text{VI.6.7})$$

o bien, por la ecuación (VI.6.4),

$$e^{-t/\tau_r} = \frac{\langle \delta n_A(0) \delta n_A(t) \rangle}{\langle (\delta n_A)^2 \rangle} \quad (\text{VI.6.8})$$

Esta ecuación relaciona el tiempo de relajación macroscópico fenomenológico (parte izquierda) con el promedio sobre el conjunto estadístico de cantidades cuya dinámica está determinada por leyes microscópicas (parte derecha).

Para realizar un cálculo concreto de las fluctuaciones de

n_A (parte derecha de la ecuación VI.6.8) debe darse un modelo dinámico microscópico. En el caso simple en que la reacción puede describirse por una sola coordenada ξ , llamada coordenada de reacción, la dinámica estará determinada por un potencial $V(\xi)$ –como se muestra en la figura VI.6– en el que, por ejemplo, la especie A corresponde al pozo de potencial a la izquierda de ξ^* y la especie B al pozo ubicado a la derecha de ξ^* . El tipo de proceso en el que se producen transiciones de $A \rightarrow B$ y de $B \rightarrow A$ estará determinado por el problema específico que se considere, por ejemplo la transición puede ocurrir por efecto túnel o por “activación” por sobre la barrera de potencial entre A y B .

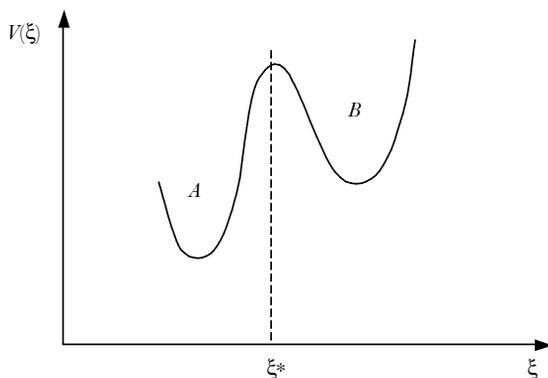


Figura VI.6. Potencial que determina la dinámica de la reacción, $V(\xi)$, en función de la coordenada de la reacción, ξ .

En el segundo caso, el más frecuente para reacciones químicas, la velocidad de transición decrece exponencialmente con la altura de la barrera a saltar, así:

$$W_{AB} = \nu e^{-\Delta V_{AB}/k_B T}$$

$$W_{BA} = \nu e^{-\Delta V_{BA}/k_B T}$$

donde ν es un factor de frecuencia de intentos y $\Delta V_{AB}(\Delta V_{BA})$ es la altura de la barrera para pasar de A a B (de B a A).

La ecuación VI.6.8 es especialmente útil en el estudio de la cinética de reacciones por simulación numérica. En efecto, una vez definido el modelo dinámico microscópico con sus velocidades de transición, *será posible determinar el tiempo de relajación estudiando las fluctuaciones en el número de partículas en una pequeña región del sistema.*

Difusión

Consideremos un gas con N partículas (también podría ser un soluto en baja concentración en un solvente). Sea:

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta[\vec{r} - \vec{r}_i(t)]$$

la densidad instantánea en la posición \vec{r} , y $\rho(\vec{r}, t) = \bar{n}(\vec{r}, t)$ la densidad media en \vec{r} al tiempo t en un estado de no-equilibrio.

Si no ocurren reacciones, es decir, si las moléculas no pueden ser creadas ni destruidas, se cumple la **ecuación de continuidad**:

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (\text{VI.6.9})$$

donde $\vec{j}(\vec{r}, t)$ es el flujo de partículas en \vec{r} al tiempo t .

El mecanismo termodinámico macroscópico que produce un flujo de masa es un gradiente de concentración, así, en analogía con la conductividad eléctrica, podemos definir el **coeficiente de difusión** fenomenológico, D , a través de la relación (conocida como **Primera Ley de Fick**):

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D \nabla \rho(\vec{r}, t) \quad (\text{VI.6.10})$$

Combinando ésta con la ecuación de continuidad, obtenemos la ecuación fenomenológica de difusión (conocida como **Segunda Ley de Fick**):

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \rho(\vec{r}, t) \quad (\text{VI.6.11})$$

Queremos ver de qué forma este coeficiente de transporte está relacionado con la dinámica microscópica de las partículas. Para ello, consideraremos la función de correlación:

$$C(\vec{r}, t) = \left\langle \delta n(\vec{r}, t) \delta n(\vec{0}, 0) \right\rangle \quad (\text{VI.6.12})$$

De acuerdo con la hipótesis de regresión de Onsager, $C(\vec{r}, t)$ debe obedecer a la misma ecuación que $\rho(\vec{r}, t)$, es decir:

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 C(\vec{r}, t) \quad (\text{VI.6.13})$$

Pero, como $\left\langle n(\vec{r}, t) n(\vec{0}, 0) \right\rangle$ es proporcional a $P(\vec{r}, t|0)$, que es la probabilidad condicional de que una partícula se encuentre en \vec{r} al tiempo t habiendo estado en $\vec{r} = 0$ al tiempo $t = 0$, resulta:

$$\frac{\partial P(\vec{r}, t|0)}{\partial t} = D \nabla^2 P(\vec{r}, t|0) \quad (\text{VI.6.14})$$

Tratemos de calcular el **desplazamiento cuadrático medio** de una partícula “marcada” en un tiempo t , es decir:

$$\langle R_t^2 \rangle = \left\langle \left| \vec{r}_1(t) - \vec{r}_1(0) \right|^2 \right\rangle \quad (\text{VI.6.15})$$

Es claro que:

$$\langle R_t^2 \rangle = \int d\vec{r} r^2 P(\vec{r}, t|0)$$

de donde:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle R_t^2 \rangle &= \int d\vec{r} r^2 \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t|0) \\ &= \int d\vec{r} r^2 D \nabla^2 P(\vec{r}, t|0) \\ &= 6D \int d\vec{r} P(\vec{r}, t|0) \\ &= 6D \end{aligned}$$

Integrando en t se obtiene fácilmente la relación:

$$\boxed{\langle R_t^2 \rangle = 6Dt} \quad (\text{VI.6.16})$$

que fuera obtenida por primera vez por Einstein y que provee una interpretación precisa del coeficiente de difusión macroscópico D en término de la dinámica microscópica.

Notemos, en primer lugar, que nuestra deducción vale en general para un espacio de “ d ” dimensiones, obteniéndose la relación más general:

$$\boxed{\langle R_t^2 \rangle = 2dDt} \quad (\text{VI.6.17})$$

que para $d = 1$, coincide con el resultado que obtuvimos para el caminante aleatorio unidimensional.

En segundo lugar, notemos la relevante diferencia entre el **movimiento difusivo**, en el que $\langle R_t^2 \rangle \propto t$ y el **movimiento inercial**, en el que $\langle R_t \rangle = vt \propto t$. El movimiento difusivo es parecido a un camino al azar, en el que una partícula cambia aleatoriamente de dirección por las fuerzas fluctuantes que actúan por las colisiones con las demás partículas, y por lo tanto la distancia media recorrida en un tiempo t es menor que la que recorrería en un movimiento inercial de velocidad v .

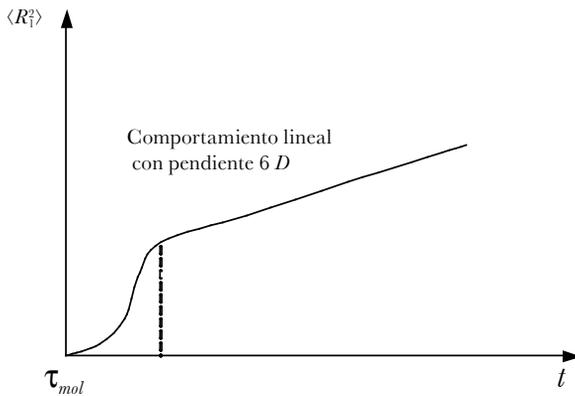


Figura VI.7. Representación del régimen inercial y el régimen difusivo.

Cuando uno observa un sistema real, lo que ve depende de la escala del tiempo de observación: si $t_{obs} < \tau_{mol}$, siendo τ_{mol} el tiempo que tarda una molécula en modificar su velocidad por las interacciones con el entorno, estaremos observando el régimen inercial. Solamente para $t_{obs} > \tau_{mol}$ estaremos observando el régimen difusivo dado por la ecuación VI.6.16, como se muestra en la figura VI.7.

¿Esto significa que la hipótesis de regresión falla a t_{obs} pequeños? No, esto significa que la ley fenomenológica de Fick falla a tiempos pequeños, pues la densidad $\rho(\vec{r}, t)$ representa una cantidad que ignora las fluctuaciones que se dan en una escala de tiempo

menor que τ_{mol} , es decir, antes de que el régimen difusivo produzca una cierta homogeneización (suele decirse que es una cantidad referida a una “escala gruesa” o *coarse grained*).

Para finalizar este análisis obtendremos otra expresión de D en términos de correlación de velocidades, conocida como la **fórmula de Kubo-Green**.

Si $\vec{v}(t) = d\vec{r}_1/dt$ es la velocidad instantánea de la partícula marcada, podemos poner:

$$\vec{r}_1(t) - \vec{r}_1(0) = \int_0^t dt' \vec{v}(t')$$

De aquí tenemos:

$$\langle R_t^2 \rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \vec{v}(t') \cdot \vec{v}(t'') \rangle$$

y, realizando algunas transformaciones que son posibles por las propiedades de homogeneidad y simetría de la función de correlación:

$$\frac{d}{dt} \langle R_t^2 \rangle = 2 \int_0^t dt' \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t') \rangle$$

Como la parte izquierda tiende a $6D$ para t grande, resulta finalmente:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle \quad (\text{VI.6.18})$$

Notemos que este resultado es válido para una dimensión “ d ” cualquiera, en la forma:

$$\boxed{D = \frac{1}{d} \int_0^\infty dt \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle} \quad (\text{VI.6.19})$$

que se conoce como **fórmula de Kubo-Green**.

Si definimos:

$$\tau_{rel} = \int_0^{\infty} dt \frac{\langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle}{\langle v^2 \rangle} \quad (\text{VI.6.20})$$

como el tiempo de relajación necesario para que la distribución de velocidades de no-equilibrio tienda a la distribución de equilibrio, y por lo tanto esto debe coincidir con el tiempo τ_{mol} necesario para que el régimen difusivo domine el movimiento, obtenemos:

$$\tau_{rel} = \frac{mD}{k_B T} \quad (\text{VI.6.21})$$

donde m es la masa de la partícula.

7. Teorema de disipación-fluctuación

Ahora daremos una demostración sencilla de la hipótesis de regresión de Onsager, el **teorema de disipación-fluctuación**, restringida al caso de un sistema clásico. La demostración general para sistemas cuánticos fue obtenida por Callen y Welton en 1951, unos veinte años después que Onsager lo propusiera como principio.

Sea \mathbf{H} el hamiltoniano de un sistema cuando éste no está perturbado. El promedio de una variable dinámica $A(\vec{R}, \vec{P})$ en el equilibrio será:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\vec{R} d\vec{P} e^{-\beta \mathbf{H}(\vec{R}, \vec{P})} A(\vec{R}, \vec{P})}{\int d\vec{R} d\vec{P} e^{-\beta \mathbf{H}}}$$

$$= \frac{I e^{-\beta H} A}{I e^{-\beta H}} \quad (\text{VI.7.1})$$

donde hemos llamado I al operador lineal que representa la integración sobre el espacio de las fases del sistema.

Imaginemos que el sistema fue “preparado” en un estado de no-equilibrio mediante la aplicación de una perturbación:

$$\Delta \mathbf{H} = -fA \quad (\text{VI.7.2})$$

donde f es un campo externo que se acopla a A . Por ejemplo, f podría ser un campo eléctrico que se acopla al momento dipolar instantáneo presente en cada molécula del sistema, en cuyo caso A es la polarización total del sistema. Supongamos que el campo f fue aplicado en el pasado distante y que al tiempo $t = 0$ el sistema alcanzó el equilibrio descrito por la función de distribución:

$$F(\vec{R}, \vec{P}) \propto e^{-\beta(\mathbf{H} + \Delta \mathbf{H})}$$

Esto significa que el valor inicial de $\bar{A}(t)$ es:

$$\bar{A}(0) = \frac{I e^{-\beta(\mathbf{H} + \Delta \mathbf{H})} A(0)}{I e^{-\beta(\mathbf{H} + \Delta \mathbf{H})}} \quad (\text{VI.7.3})$$

En el instante $t = 0$ apagamos la perturbación $\Delta \mathbf{H}$ y dejamos que el sistema evolucione libremente. $A(t)$ cambiará con una dinámica determinada por \mathbf{H} (ya que ahora $\Delta \mathbf{H} = 0$), pero su valor medio fuera del equilibrio $\bar{A}(t)$ seguirá estando determinado por la distribución inicial $F(\vec{R}, \vec{P}) \propto e^{-\beta(\mathbf{H} + \Delta \mathbf{H})}$, de acuerdo con la definición dada en VI.5.3. Es decir:

$$\bar{A}(t) = \frac{I e^{-\beta(\mathbf{H} + \Delta\mathbf{H})} A(t)}{I e^{-\beta(\mathbf{H} + \Delta\mathbf{H})}} \quad (\text{VI.7.4})$$

Si suponemos que la perturbación es pequeña y expandimos $\bar{A}(t)$ en términos de potencias de $\Delta\mathbf{H}$, obtenemos:

$$\begin{aligned} \bar{A}(t) &= \frac{I \left\{ e^{-\beta\mathbf{H}} (1 - \beta\mathbf{H} + \dots) A(t) \right\}}{I \left\{ e^{-\beta\mathbf{H}} (1 - \beta\mathbf{H} + \dots) \right\}} \\ &= \frac{I e^{-\beta\mathbf{H}} \left[\frac{A(t) - (\beta\Delta\mathbf{H})A(t) + I e^{-\beta\mathbf{H}} (\beta\Delta\mathbf{H})}{I e^{-\beta\mathbf{H}}} \right]}{I e^{-\beta\mathbf{H}}} + O\left[(\beta\Delta\mathbf{H})^2\right] \end{aligned}$$

Entonces,

$$\bar{A}(t) = \langle A \rangle - \beta \left[\langle \Delta\mathbf{H} A(t) \rangle - \langle A \rangle \langle \Delta\mathbf{H} \rangle \right] + O\left\{ (\beta\Delta\mathbf{H})^2 \right\} \quad (\text{VI.7.5})$$

Ahora reemplazamos la ecuación (VI.7.2) en la expresión VI.7.5 y ponemos $\Delta\bar{A}(t) = \bar{A}(t) - \langle A \rangle$ y $\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle$, obteniendo finalmente:

$$\Delta\bar{A}(t) = \beta f \left\langle \delta A(0) \delta A(t) \right\rangle + O(f^2) \quad (\text{VI.7.6})$$

Notemos que, como a primer orden en f : $\Delta\bar{A}(0) = \beta f \left\langle (\delta A)^2 \right\rangle$, la ecuación VI.7.6 expresa justamente el principio de regresión dado en la ecuación VI.5.6. Como indica nuestra demostración, el teorema de disipación-fluctuación es válido en el régimen lineal [es decir despreciando términos $O(f^2)$] en el que el sistema no se encuentra demasiado lejos del equilibrio.

8. Teoría lineal de respuesta

Obtendremos ahora una formulación más general del teorema de disipación-fluctuación, basada en la teoría lineal de respuesta de un sistema ante una perturbación.

Supongamos un sistema en equilibrio en el que el observable A tiene el valor medio $\langle A \rangle$ y le aplicamos una perturbación instantánea: $f_0 \delta(t - t_0)$. El sistema responderá apartándose del equilibrio una cantidad $\Delta \bar{A}(t)$ que luego decae a cero.

Si el apartamiento $\Delta \bar{A}(t)$ es lineal con f_0 , es decir:

$$\Delta \bar{A}(t) = f_0 \chi(t - t_0) \quad (\text{VI.8.1})$$

tenemos una respuesta lineal y la función $\chi(t - t_0)$ se denomina **función de respuesta** (véase la figura VI.8).

Entonces, la función de respuesta determina el apartamiento de $A(t)$ de su valor de equilibrio $\langle A \rangle$ ante una perturbación tipo delta de Dirac en $t = t_0$.

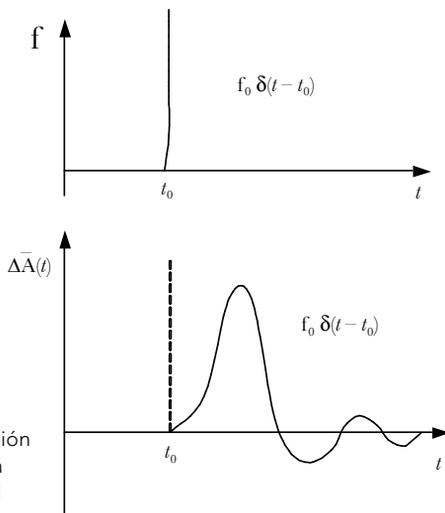


Figura VI.8. Se aplica una perturbación a un sistema en equilibrio. El sistema responde apartándose una cantidad $\Delta \bar{A}(t)$ que luego decae a cero.

Como cualquier perturbación $f(t)$ puede ponerse como una superposición de deltas de Dirac, en general:

$$\Delta \bar{A}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi(t, t') f(t') + O(f^2) \quad (\text{VI.8.2})$$

Podemos ver que $\chi(t, t')$ cumple con dos propiedades importantes:

a) Como χ es una característica del sistema no perturbado debe obedecer a la **homogeneidad** en el tiempo, es decir:

$$\chi(t, t') = \chi(t - t') \quad (\text{VI.8.3})$$

b) Como el sistema puede responder solamente **después** que la perturbación ha sido aplicada, χ tiene la propiedad de **causalidad**, es decir:

$$\chi(t - t') = 0 \quad \text{si } t - t' \leq 0 \quad (\text{VI.8.4})$$

Ahora trataremos de expresar χ en términos de la dinámica microscópica del sistema. Como χ es independiente de $f(t)$, podemos escoger una forma de $f(t)$ conveniente para nuestro análisis. Sea:

$$f(t) = \begin{cases} f & \text{para } t < 0 \\ 0 & \text{para } t \geq 0 \end{cases} \quad (\text{VI.8.5})$$

Esto significa que el sistema ha sido preparado en una situación de equilibrio con un hamiltoniano $(\mathbf{H} - fA)$ y luego, al tiempo $t = 0$, se apaga la perturbación y el sistema evoluciona de acuerdo con el hamiltoniano \mathbf{H} . Esta es justamente la situación considerada en la sección 7, donde demostramos que:

$$\Delta \bar{A}(t) = \beta f \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle + O(f^2) \quad (\text{VI.8.6})$$

Pero, de VI.8.2 y VI.8.5, tenemos que:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{A}(t) &= f \int_{-\infty}^0 dt' \chi(t-t') \\ &= f \int_t^{\infty} dt' \chi(t') \end{aligned}$$

de donde resulta que:

$$\chi(t) = -\frac{1}{f} \frac{d}{dt} \Delta \bar{A}(t)$$

Por lo tanto, reemplazando en VI.8.6 obtenemos finalmente:

$$\chi(t) = \begin{cases} -\beta \frac{d}{dt} \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle & \text{si } t > 0 \\ 0 & \text{si } t < 0 \end{cases} \quad (\text{VI.8.7})$$

Esta ecuación relaciona las fluctuaciones espontáneas del sistema en equilibrio (parte derecha) con la función de respuesta del sistema, es decir, la forma en que el sistema “disipa” la energía de una perturbación instantánea (de aquí la denominación de *teorema de disipación-fluctuación*).

9. Aplicaciones

Desarrollaremos ahora ejemplos de aplicación que ilustren el uso y consecuencias del teorema de disipación-fluctuación, expresado en forma general por la ecuación VI.8.7.

Absorción de una perturbación monocromática

En un experimento de espectroscopía [por ejemplo espectroscopía de infrarrojo (IRS)], se observa la absorción de energía cuando se perturba un material mediante una radiación monocromática. En este caso, $f(t)$ corresponde a un campo eléctrico oscilante de frecuencia angular ω y la variable dinámica A al momento dipolar total (o polarización) del material.

Así, la perturbación a la energía es: $-f(t) A$ y su velocidad de cambio es: $-\frac{d f}{d t} A$. Por lo tanto, la energía absorbida por

el sistema, por unidad de tiempo, durante un tiempo T de observación, llamada la **absorbancia**, es:

$$abs = -\frac{1}{T} \int_0^T dt \dot{f}(t) \bar{A}(t) \quad (\text{VI.9.1})$$

De aquí, para una radiación monocromática:

$$f(t) = \text{Re } f_\omega e^{-i\omega t} \quad (\text{VI.9.2})$$

obtenemos:

$$\begin{aligned} abs &= \frac{1}{T} \int_0^T dt \left\{ \frac{[i\omega (f_\omega e^{-i\omega t} - f_\omega^* e^{i\omega t})]}{2} \right\} \bar{A}(t) \\ &= \frac{1}{T} \int_0^T dt \left\{ \frac{[i\omega (f_\omega e^{-i\omega t} - f_\omega^* e^{i\omega t})]}{2} \right\} \\ &\quad \times \left[\langle A \rangle + \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \delta(t-t') f(t-t') + O(f^2) \right] \end{aligned} \quad (\text{VI.9.3})$$

donde, para el segundo paso en la igualdad, hemos usado la ecuación VI.8.6 y la propiedad:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi(t-t') f(t') = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi(t') f(t-t')$$

Ahora consideremos tiempos de observación mucho mayores que el periodo de oscilación de $f(t)$, es decir: $T \gg 2\pi/\omega$.

Para tales tiempos largos:

$$\frac{1}{T} \int_0^T dt e^{in\omega t} = \begin{cases} 1 & \sin = 0 \\ 0 & \sin \neq 0 \end{cases} \quad (\text{VI.9.4})$$

Con esto, y después de expresar $f(t-t')$ en términos de $e^{\pm i\omega(t-t')}$ obtenemos la relación:

$$abs(\omega) = \frac{\omega |f_\omega|^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \chi(t) \sin(\omega t) \quad (\text{VI.9.5})$$

Es decir, *la absorbanza es proporcional a la transformada seno de Fourier de la función de respuesta.*

Reemplazando ahora la ecuación VI.8.7 en la VI.9.5 e integrando por partes, resulta finalmente:

$$abs(\omega) = \frac{\beta\omega^2 |f_\omega|^2}{4} \int_0^\infty dt \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle \cos(\omega t) \quad (\text{VI.9.6})$$

Esta ecuación provee una importante interpretación de la espectroscopía al mostrar cómo el espectro de absorción depende de la dinámica microscópica del sistema en equilibrio.

Fricción y ecuación de Langevin

Describiremos ahora un modelo de disipación de energía por fricción. Una partícula que es arrastrada con velocidad v a través de un medio, experimenta una fuerza de fricción proporcional a la velocidad:

$$f_{\text{fr}} = -\gamma v \quad (\text{VI.9.7})$$

donde γ es el coeficiente de fricción (o constante de rozamiento). Como resultado de la fricción, la partícula disipa energía y el medio se calienta.

Consideremos un oscilador clásico sumergido en un baño (como se muestra en la figura VI.9), de tal modo que el hamiltoniano del sistema total sea:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0(x) - x f + \mathbf{H}_b(y_1, \dots, y_N) \quad (\text{VI.9.8})$$

donde \mathbf{H}_0 es el hamiltoniano del oscilador:

$$\mathbf{H}_0(x) = m \dot{x}^2 + V(x) \quad (\text{VI.9.9})$$

y \mathbf{H}_b es el hamiltoniano del baño. La variable x del oscilador se acopla a las variables y_1, \dots, y_N del baño a través de la fuerza f que depende linealmente de las variables del baño:

$$f = \sum_i c_i y_i \quad (\text{VI.9.10})$$

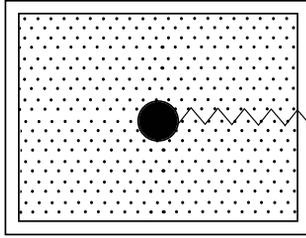


Figura VI.9. Esquema de un oscilador clásico sumergido en un baño.

En particular, podemos considerar que el baño está formado por una colección de osciladores armónicos, es decir **lineales**, para los que la teoría lineal de respuesta es exacta (y no sólo válida para pequeñas perturbaciones), con lo que, para el baño, la respuesta está caracterizada por la función de correlación:

$$\begin{aligned}
 C_b(t) &= \langle \delta f(0) \delta f(t) \rangle_b \\
 &= \sum_{i,j} c_i c_j \langle \delta y_i(0) \delta y_j(t) \rangle_b
 \end{aligned}
 \tag{VI.9.11}$$

De este modo la función de respuesta del baño, por VI.8.7, es:

$$\chi_b(t-t') = \begin{cases} -\beta \frac{d C_b(t-t')}{d(t-t')} & \text{si } t > t' \\ 0 & \text{si } t < t' \end{cases}
 \tag{VI.9.12}$$

Ahora, la variación en el tiempo de la posición del oscilador, $x(t)$, cambiará la evolución de $f(t)$ con respecto a $f_b(t)$ correspondiente al baño solo, de manera que:

$$f(t) = f_b(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi_b(t-t') x(t) \quad (\text{VI.9.13})$$

El movimiento de la partícula obedecerá a la ley de Newton:

$$m \ddot{x} = \mathbf{F} \quad (\text{VI.9.14})$$

donde la fuerza total \mathbf{F} tiene dos contribuciones: la debida al potencial $V(x)$, $f_0[x(t)] = -dV/dx$, y la $f(t)$ de interacción con el baño, por lo tanto podemos escribir la **ecuación de movimiento**:

$$m \ddot{x} = f_0[x(t)] + f_b(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi_b(t-t') x(t) \quad \text{VI.9.15}$$

Esta ecuación de movimiento contiene una fuerza que fluctúa aleatoriamente, $f_b(t)$, debida al baño sólo, y un término que es **no-local en el tiempo**, en el que interviene la función de respuesta $\chi(t-t')$. Este último término proviene del hecho que $\chi(t)$ afecta el comportamiento del baño y ese efecto perdura a tiempos posteriores. La magnitud de ese efecto depende del tiempo de regresión de las correlaciones del baño.

Usando la ecuación VI.9.12 en la integral que representa al término no-local en VI.9.15 e integrando por partes, obtenemos finalmente:

$$m \ddot{x} = \bar{f}[x(t)] + \delta f(t) - \beta \int_0^t dt' C_b(t-t') \dot{x}(t') \quad (\text{VI.9.16})$$

donde hemos puesto:

$$\bar{f}[x(t)] = - \frac{d\bar{V}}{dx}$$

$$\bar{V}(x) = V(x) - \frac{\beta C_b(0) x^2}{2}$$

$$\delta f(t) = f_b(t) - \beta C_b(t) x(0)$$

Esta ecuación de movimiento para $x(t)$ es la **ecuación de Langevin generalizada**, obtenida por Robert Zwanzig. La parte derecha contiene tres términos: a) una fuerza media debida a un potencial efectivo $\bar{V}(x)$; b) una fuerza fluctuante aleatoria $\delta f(t)$ de valor medio nulo, y c) una fuerza dependiente de la velocidad cuya intensidad depende de las fluctuaciones de las fuerzas de acoplamiento entre la partícula y el baño.

Vemos entonces claramente que la **fricción es una manifestación de las fuerzas fluctuantes**. Esta relación entre fuerzas disipativas de fricción y la función de correlación de las fuerzas fluctuantes, se denomina **segundo teorema de disipación-fluctuación**. Ulteriores aplicaciones se verán en los problemas.

Conclusiones

- La ecuación maestra describe la *evolución irreversible* de un sistema *fuera del equilibrio*. Dada una distribución inicial de probabilidad para los estados del sistema, predice cómo cambia esa distribución en el tiempo en términos de *velocidades de transición*, que dependen de las propiedades dinámicas microscópicas del sistema.
- La solución exacta de la ecuación maestra sólo puede obtenerse para procesos muy simples. En la mayoría de los casos debe emplearse una *aproximación de campo medio*, o bien métodos de *simulación numérica*. Las fluctuaciones

pueden afectar en distinta medida la evolución de un sistema; pueden ser irrelevantes, marginales o relevantes.

- La *hipótesis de regresión de Onsager*, contenida en el teorema de disipación-fluctuación, relaciona la *relajación de una perturbación macroscópica* con la *regresión de las fluctuaciones microscópicas* espontáneas en el equilibrio. Nos permite determinar de qué manera un sistema se aproxima al equilibrio.
- La forma más general del *teorema de disipación-fluctuación* relaciona la *función de respuesta* de un sistema (o la forma en que éste disipa la energía de una perturbación) con las *fluctuaciones microscópicas espontáneas* en el equilibrio.

Bibliografía recomendada

Las referencias 4 y 18 de la bibliografía general discuten a detalle los principios físicos que rigen los sistemas fuera del equilibrio.

Problemas

VI.1. Obtenga la solución VI.1.4 de la ecuación maestra VI.1.3 y represéntela gráficamente interpretando el resultado.

VI.2. Para un caminante aleatorio que se mueve en forma continua en el espacio unidimensional y en el tiempo, obtenga la ecuación de Fokker-Planck, ecuación VI.1.7 y muestre que su solución es la ecuación VI.1.8.

VI.3. Discuta la hermiticidad del operador de Liouville definido en la ecuación VI.2.3.

VI.4. Considerando que $\beta\mu H \ll 1$, muestre que el exceso de población de espines en el equilibrio, dado por la ecuación VI.3.6, es justamente el que predice la distribución canónica.

VI.5. Estudie la evolución temporal del sistema de espines descrito por la ecuación VI.3.7 en el caso general $W \neq 0$, $\omega \neq 0$.

VI.6. Muestre que el sistema ecológico definido por las ecuaciones VI.4.13 a 16 tiene un punto fijo en:

$$m_1 = A/B; \mathcal{N}_1 = (Q - \gamma m_1)/U; n_1 = 0.$$

Discuta el resultado en base al significado y valor de los parámetros.

VI.7. Obtenga la fórmula de Kubo-Green, ecuación VI.6.19, y la expresión de τ_{rel} dada por la ecuación VI.6.21.

VI.8

- a) Suponiendo un decaimiento exponencial para la función de correlación de velocidades en el proceso de difusión:

$$\langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle = \langle v^2 \rangle e^{-t/\tau}$$

obtenga $\langle R_t^2 \rangle$. (Ayuda: conviene calcular primero $\frac{d}{dt} \langle R_t^2 \rangle$).

- b) Grafique el comportamiento de $\langle R_t^2 \rangle$ y muestre que el cambio entre el régimen no-difusivo y el difusivo se realiza después de un tiempo del orden de τ .
- c) Usando el resultado experimental $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, válido para muchos líquidos, y utilizando una masa molecular típica, estime el valor de τ a temperatura ambiente.

VI.9. Considere que un sistema es perturbado con un pulso de la forma:

$$f(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < t_1 \\ f & \text{si } t_1 \leq t \leq t_2 \\ 0 & \text{si } t > t_2 \end{cases}$$

y suponga que: $\langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle = \langle (\delta A)^2 \rangle \exp(-t/\tau)$

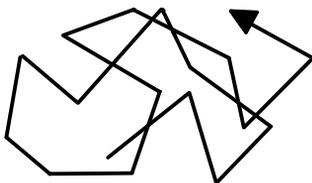
Calcule y represente $\Delta \bar{A}(t)$, considerando en forma separada los casos $\tau \ll t_2 - t_1$ y $\tau \gg t_2 - t_1$. Calcule además la energía absorbida por el sistema, es decir:

$$- \int_{-\infty}^{+\infty} dt \dot{f}(t) \bar{A}(t)$$

VI.10. Verifique la ecuación VI.9.16.

VI.11. Históricamente la ecuación de Langevin fue utilizada para estudiar el *movimiento browniano* (el nombre proviene de Robert Brown, quien observó el movimiento irregular, tipo paseo aleatorio, de un grano de polen inmerso en un fluido).

Una partícula macroscópica inmersa en un fluido (baño) experimenta fuerzas fluctuantes debidas a las colisiones de las moléculas del fluido con la partícula. Observada a intervalos regulares de tiempo, la trayectoria de la partícula se asemeja a la que se representa en la figura:



Este problema puede ser estudiado como un caso particular del oscilador en un baño, que hemos discutido en la sección 9, teniendo en cuenta que ahora $f = 0$ y que el tiempo de relajación de las fuerzas fluctuantes en el baño es despreciable frente al tiempo de observación de la partícula browniana.

a) Mostrar que en este caso el efecto de “memoria” desaparece (el proceso responde a uno de Markov) y que la ecuación de Langevin correspondiente es:

$$m \ddot{x}(t) \approx f_b(t) - \lambda v(t)$$

donde el *coeficiente de fricción* γ viene dado por:

$$\gamma = \beta \int_0^{\infty} dt \langle \delta f(t) \delta f(0) \rangle_b$$

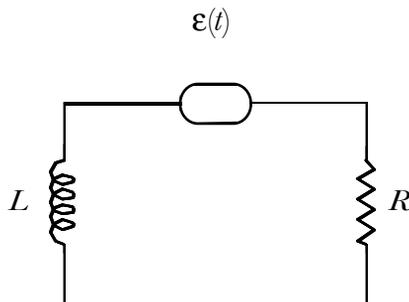
Multiplicando la ecuación de Langevin por $\mathbf{v}(0)$ y promediando, muestre que se cumple la ecuación diferencial

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle = -\frac{\lambda}{m} \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle$$

y resuélvala. ¿Cuál es el tiempo de relajación de la velocidad?

VI.12. Consideremos un circuito eléctrico de autoinducción L y resistencia R al que se le aplica una f.e.m. $\mathcal{E}(t)$.

La corriente transportada por los electrones se ve afectada por las interacciones de dichos electrones con los átomos del conductor. El efecto neto de esas interacciones sobre la corriente I puede representarse por una f.e.m. *fluctuante* $V(t)$. Esta última puede descomponerse en una parte de variación lenta, $-RI$, donde R es justamente la resistencia del circuito, y en una parte que fluctúa muy rápidamente, $V'(t)$, cuyo valor medio es nulo.



Muestre que la corriente satisface una ecuación de Langevin equivalente a la del movimiento browniano y obtenga la expresión de R en términos de las fluctuaciones de $V(t)$.

BIBLIOGRAFÍA GENERAL

Textos introductorios

1. Edwin Atlee Jackson, *Equilibrium Statistical Mechanics*, Nueva Jersey, Prentice-Hall, 2000. Explica en forma clara, didáctica y concisa los conceptos básicos.
2. Roger Bowley y Mariana Sanchez, *Introductory Statistical Mechanics*, Oxford, Oxford University Press, 1999. Presenta los principios fundamentales haciendo incapié en el significado físico de la formulación. Provee una interesante colección de problemas resueltos.

Otros textos de características similares a los anteriores son:

3. Herbert B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Nueva York, Wiley, 1985.
4. David Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Nueva York, Oxford University Press, 1987. Incluye una discusión clara y concisa de sistemas fuera del equilibrio.
5. Leopoldo García-Colín, *Termodinámica estadística*, México, Universidad Autónoma de México-Unidad Iztapalapa, 1995.
6. Silvio R. A. Salinas, *Introduction to Statistical Physics*, Nueva York, Springer, 2001.

7. Frank C. Andrews, *Equilibrium Statistical Mechanics*, Nueva York, Wiley, 1975.

Textos de consulta

8. Aleksandr Iakovlevid Khinchin, *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*, trad. de G. Gamow, Nueva York, Dover, 1960. Construye los fundamentos de la mecánica estadística en una forma axiomática a partir de la mecánica y la teoría de probabilidad.

Otros textos con características similares, pero con una discusión más profunda de la física involucrada, son los dos textos siguientes:

9. Oliver Penrose, *Foundations of Statistical Mechanics. A Deductive Treatment*, Nueva York, Pergamon Press, 1970.
10. Shang-Keng Ma, *Statistical Mechanics*, Filadelfia, World Scientific, 1985.
11. Diego A.R. Dalvit, Jaime Frastai, Ian D. Lawrie, *Problems on Statistical Mechanics*, Filadelfia, Institute of Physics Publishing, 1999. Provee una excelente colección de problemas resueltos, con la característica de ir enseñando la teoría general y los conceptos físicos en el proceso de resolución.
12. Frederick Reif, *Fundamentos de física estadística y térmica*, Nueva York, McGraw-Hill, 1968. Presenta una amplia temática en una forma muy didáctica, con un entrelazamiento permanente con la termodinámica, también incluye la discusión de fenómenos de transporte y procesos irreversibles.
13. R.K. Pathria, *Statistical Mechanics*, Oxford, Butterworth-Heinemann, 1996. Abarca una amplia gama de problemáticas y aplicaciones de la mecánica estadística, es más bien de uso para los profesores.

Otros textos de características similares a este último son:

14. Donald A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Sausalito, California, University Science Books, 2000.
15. Kerson Huang, *Statistical Mechanics*, Nueva York, Wiley, 1963.
16. Ryogo Kubo, *Statistical Mechanics*, Ámsterdam, North-Holland, 1967.
17. Claude Garrod, *Statistical Mechanics and Thermodynamics*, Nueva York, Oxford University Press, 1995. Presenta también una interesante colección de problemas resueltos y apéndices matemáticos de utilidad para los cálculos.

Finalmente, para la temática de sistemas fuera del equilibrio se recomienda:

18. Robert Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Nueva York, Oxford University Press, 2001. Provee una discusión clara, precisa y amena de los principios fundamentales que gobiernan los procesos fuera del equilibrio.

Elementos de mecánica estadística
se terminó de imprimir en julio de 2009 en los Talleres
Gráficos de la Dirección de Publicaciones y Promoción
Editorial de Rectoría General de la Universidad
Autónoma Metropolitana.
El tiraje fue de 500 ejemplares impresos sobre papel
cultural de 90 g y couché de 200 g.
El cuidado de la edición estuvo a cargo
de Leonardo Castillo Medina.

Este libro está dedicado a los estudiantes de ciencias básicas que tienen un primer contacto con la mecánica estadística.

Elementos de mecánica estadística es el resultado de los apuntes de clase del Dr. Zgrablich. Su contenido corresponde a un curso introductorio de un trimestre y provee los elementos necesarios para que el futuro profesional utilice los resultados esenciales de la mecánica estadística de sistemas ideales en equilibrio y fuera de él. El libro presenta, al final de cada capítulo, una serie de problemas que le permiten al alumno ejercitar su capacidad de razonamiento.

El estudio de los sistemas de partículas, clásicas y cuánticas se basa en los postulados de equiprobabilidad de todos los estados accesibles en un sistema aislado y la definición estadística de entropía de Boltzmann. A partir de allí, de una manera sistemática pero simple y concisa, el autor desarrolla en este libro todas las formulaciones canónicas que le dan a esta disciplina su poder de resolución de problemas en el campo de los sistemas macroscópicos con base en las propiedades microscópicas. En todos los casos se utiliza el razonamiento intuitivo resaltando el significado físico. Los resultados fundamentales van acompañados de ejemplos de aplicación.

Zgrablich expresa la idea de que la mecánica estadística es una disciplina viva, dado que se siguen descubriendo nuevos fenómenos y resultados, tales como la obtención de condensados de Bose-Einstein y la formación de patrones en reacciones químicas.

ISBN 978-607-477-058-2



9 786074 770582



35 Aniversario
1974-2009